

Nachrichten
von
der Gesellschaft der Wissenschaften
zu
Göttingen
aus dem Jahre
1930

Mathematisch-Physikalische Klasse

BERLIN
Weidmannsche Buchhandlung
1930

Nachrichten

der Gesellschaft der Wissenschaften

in Göttingen

als dem Jahre

1890

Mathematisch-Physikalische Klasse

BERLIN

Druck der Dieterichschen Universitäts-Buchdruckerei (W. Fr. Kaestner)
in Göttingen.

Register

über die

Nachrichten

von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen
aus dem Jahre 1930.

Mathematisch-Physikalische Klasse.

	Seite
ALEXANDROFF, P., Ueber geschlossene Cantorsche Mannigfaltigkeiten . . .	211
BILTZ, W., Ueber die manganige Säure . . .	189
BIRNBAUM, Z. W., Zur Approximation im Mittel . . .	338
BORN, M., und FRANCK, J., Beitrag zum Problem der Adsorptionskatalyse .	77
BUSEMANN, H., Die Vollständigkeit der Minimalfolgen von Eigenwertsproblemen	295
BÜNGER, W., und FLECHSIG, W., Ueber die Beeinflussung der Phosphoreszenz- emission durch Licht . . .	308
FENCHEL, W., Ueber analytische Funktionen, die in Teilgebieten des Einheits- kreises beschränkt sind . . .	124
FLECHSIG siehe BÜNGER.	
FRANCK siehe BORN.	
GAERTNER, H. R. v., Obersilurische Faunen aus den spanischen Pyrenäen .	179
GOLDSCHMIDT, V. M., Elemente und Minerale pegmatitischer Gesteine . .	370
— Ueber das Vorkommen des Germaniums in Steinkohlen und Steinkohlen- Produkten . . .	398
HANDOVSKY, H., und THIESSEN, P. A., Röntgenographische Untersuchung von unbehandelten und narkotisierten Nerven (Vorläufige Mitteilung) . . .	147
HEITLER, W., und RUMER, G., Quantenchemie mehratomiger Moleküle . .	277
HEUBNER, W., Studien zur Toxikologie der Bestrahlungsprodukte des Ergo- sterins . . .	149
HILSCH, R., und POHL, R. W., Ueber das latente photographische Bild . .	176
— — Ueber die Ausnutzung des latenten Bildes bei der photographischen Entwicklung . . .	334
KÁRMÁN, Th. v., Mechanische Aehnlichkeit und Turbulenz . . .	58
KIENLE, H., Zur Temperaturbestimmung der Sterne . . .	90
KOLMOGOROFF, A., Zur topologisch-gruppentheoretischen Begründung der Geometrie . . .	208
KÖTHE, G., Ein Beitrag zur Theorie der kommutativen Ringe ohne Endlich- keitsvoraussetzung . . .	195
KÜHN, A., Ueber Farbensinn und Anpassung der Körperfarbe an die Um- gebung bei Tintenfischen . . .	10
LANDAU, E., Ueber den Millouxschen Satz . . .	1
— Die Goldbachsche Vermutung und der Schnirelmannsche Satz . . .	255
MÜGGE, O., Bewegungen von Porphyroblasten in Phylliten und ihre Messung	164
— Ueber die Lage des „rhombischen Schnittes“ im Anorthit und die Benutzung derartiger irrationaler Zusammensetzungsflächen von Kristallzwillingen als geologische Thermometer . . .	219

	Seite
PERRON, O., Ueber ein vermeintliches Stabilitätskriterium	28
POHL siehe HILSCH.	
POLYA, G., Ueber das Vorzeichen des Restgliedes im Primzahlsatz	19
RELICH, F., Ein Satz über mittlere Konvergenz	30
RUMER siehe HEITLER.	
SZÁSZ, O., Ueber einige Sätze von Hardy und Littlewood	315
STILLE, H., Ueber Einseitigkeiten in der germanotypen Tektonik Nordspaniens und Deutschlands	379
TAMMANN, G., Zur Molekulardynamik in Kristallen	227
TAYLOR siehe WARTENBERG.	
THIESSEN siehe HANDOVSKY.	
WARSCHAWSKI, S., Ueber einige Konvergenzsätze aus der Theorie der kon- formen Abbildung.	344
WARTENBERG, H. v., und TAYLOR, J., Die Dissoziationswärme von Fluor . .	119
WETTSTEIN, F. v., Ueber plasmatische Vererbung, sowie Plasma- und Gen- wirkung, II	109
WEYL, H., Zur quantentheoretischen Berechnung molekularer Bindungs- energien	285
WIGNER, E., Ueber die elastischen Eigenschwingungen symmetrischer Systeme	133
WINDAUS, A., Einige weitere Erfahrungen über das bestrahlte Ergosterin .	36

Über den Milloux'schen Satz.

Von

Edmund Landau.

Vorgelegt in der Sitzung am 10. Januar 1930.

Einleitung.

In dieser Arbeit beweise ich den

Satz: A) *Es gibt eine absolute Konstante $p > 0$ mit folgender Eigenschaft:*

$\alpha)$ *Für $|x| \leq 1$ sei $f(x)$ regulär und*

$$|f(x)| \leq 1.$$

$\beta)$ *Zu jedem ϱ mit $0 \leq \varrho \leq 1$ gebe es ein x mit*

$$|x| = \varrho, \quad |f(x)| \leq \delta.$$

(Mit anderen Worten: Es sei

$$\max_{0 \leq \varrho \leq 1} \min_{|x| = \varrho} |f(x)| \leq \delta.)$$

Dann ist

$$(1) \quad |f(x)| \leq \delta^{p(1-\varrho)} \text{ für } |x| \leq \varrho \leq 1.$$

$$B) \quad p = \frac{1}{2(\sqrt{2}+1) \log(\sqrt{2}+1)}$$

(also auch das kleinere $p = \frac{1}{4,3}$) leistet das Gewünschte.

C) *Zu jedem*

$$p > \frac{1}{2\sqrt{2} \log(\sqrt{2}+1)}$$

(also z. B. für $p = \frac{1}{2,4}$) gibt es ein δ und ein $f(x)$, die $\alpha)$ und $\beta)$ erfüllen, $\beta)$ sogar in der weitergehenden Fassung

$$|f(x)| \leq \delta \text{ für } -1 \leq x \leq 0,$$

während (1) nicht für alle ϱ mit $0 \leq \varrho \leq 1$ gilt.

Ehe ich berichte, welche Teile dieses Satzes bekannt sind, mache ich einige fast triviale Vorbemerkungen:

1) Ohne Beschränkung der Allgemeinheit werde ich $0 < \varrho < 1$ voraussetzen. Denn für $\varrho = 0$ und $\varrho = 1$ ist (1) bei jedem positiven $p < 1$ klar.

2) Ohne Beschränkung der Allgemeinheit werde ich $0 < \delta < 1$ voraussetzen. Denn für $\delta = 0$ verschwindet $f(x)$ identisch, und (1) ist bei jedem $p > 0$ klar; für $\delta \geq 1$ ist (1) bei jedem $p > 0$ klar.

3) Zum Nachweis von (1) für ein bestimmtes $p > 0$ genügt es, die Existenz eines höchstens von ϱ abhängigen K mit

$$(2) \quad |f(x)| \leq K \delta^{p(1-\varrho)} \quad \text{für } |x| \leq \varrho$$

zu beweisen. Denn bei jedem ganzen $m > 0$ erfüllt $f^m(x)$ die Voraussetzung α) und die Voraussetzung β) mit δ^m statt δ ; aus (2) folgt somit für $|x| \leq \varrho$

$$|f^m(x)| \leq K \delta^{mp(1-\varrho)},$$

$$|f(x)| \leq \sqrt[m]{K} \delta^{p(1-\varrho)},$$

und $m \rightarrow \infty$ liefert (1).

4) Um (1) für irgend eine Klasse von Funktionen mit α) und β) bei passendem absolut konstantem $p > 0$ zu beweisen, genügt es,

$$(3) \quad |f(x)| \leq \delta^p \quad \text{für } |x| \leq \frac{1}{2}$$

zu zeigen; denn alsdann ist, wenn $\varrho \leq \frac{1}{2}$, für $|x| \leq \varrho$

$$|f(x)| \leq \delta^p \leq \delta^{p(1-\varrho)}$$

und, wenn $\frac{1}{2} < \varrho$, nach dem Dreieckesatz

$$|f(x)| \leq \delta^{\frac{p}{\log 2} \frac{\log \frac{1}{\varrho}}{\log 2}} \leq \delta^{\frac{p}{\log 2} (1-\varrho)} \leq \delta^{p(1-\varrho)}.$$

Historisch ist zu bemerken:

I) Ein Teil der Behauptung A) findet sich zuerst (gleichzeitig und unabhängig) bei Herrn OSTROWSKI und bei den Herren F. und R. NEVANLINNA (bei den letzteren allerdings mit der Einschränkung, daß der sofort zu nennende Kurvenbogen L stückweise analytisch ist), nämlich, daß (3) gilt, wenn β) durch die Voraussetzung

$$|f(x)| \leq \delta$$

auf einem beliebigen von 0 bis zum Rand des Einheitskreises gehenden stetigen Kurvenbogen L ersetzt wird. Dabei hängt aber bei den genannten Autoren das p durchaus vom Kurvenbogen ab¹⁾. Hierin

1) A. OSTROWSKI, *Über vollständige Gebiete gleichmäßiger Konvergenz von Folgen analytischer Funktionen* [Abhandlungen aus dem mathematischen Seminar

ist insbesondere der Spezialfall enthalten, daß L mit einem Radius des Einheitskreises identisch ist, und eine Drehung zeigt, daß dann automatisch p als absolute positive Konstante gewählt werden kann.

Bezeichnet man das größte absolut konstante p , für das (1) aus der Annahme

$$|f(x)| \leq \delta$$

auf einem Radius des Einheitskreises folgt, mit P_1 , und das größte p im Sinne des zu Anfang ausgesprochenen Satzes mit P , so ist

$$P_1 \geq P.$$

II) Sodann hat Herr MILLOUX²⁾ bewiesen, daß p **von L unabhängig** und z. B. $= e^{-40}$ gewählt werden kann (der MILLOUXsche Satz).

Es bezeichne P_2 das größte p , so daß (1) unter den bei I) genannten Voraussetzungen gilt; dann ist

$$P_1 \geq P_2 \geq P.$$

III) Herr PÓLYA³⁾ gab später einen einfacheren Beweis des in

der Hamburgischen Universität, Bd. 1 (1922), S. 327—350], S. 329—330; *Über allgemeine Konvergenzsätze der komplexen Funktionentheorie* [Jahresbericht der Deutschen Mathematiker-Vereinigung, Bd. 32 (1923), S. 185—194; Niederschrift seines auf der Leipziger Mathematikertagung am 19. September 1922 gehaltenen Vortrages], S. 193; *Über die Bedeutung der JENSENSchen Formel für einige Fragen der komplexen Funktionentheorie* [Acta Litterarum ac Scientiarum Regiae Universitatis Hungaricae Francisco-Josephinae, Sectio Scientiarum mathematicarum, Bd. 1 (1922—1923), S. 80—87], S. 86. F. und R. NEVANLINNA, *Über die Eigenschaften analytischer Funktionen in der Umgebung einer singulären Stelle oder Linie* [Acta Societatis Scientiarum Fennicae, Bd. 50 (1922), Nr. 5, 46 S.; vorgelegt am 22. November 1922], S. 10—12.

Die Sätze des Herrn OSTROWSKI und der Herren F. und R. NEVANLINNA gehen insofern weiter, als darin statt des Einheitskreises, des Kreises $|z| \leq \frac{1}{2}$ und des Bogens L ein beliebiges Gebiet, ein beliebiger in diesem Gebiet liegender abgeschlossener Bereich und ein beliebiger im Gebiet oder auf seinem Rande verlaufender stetiger Bogen auftreten dürfen, so daß dabei die Verschärfung von (3) zu (1) nicht in Frage kam. Bei den Herren F. und R. NEVANLINNA wurde allerdings vorausgesetzt, daß die Berandungen des Gebiets und des Bereichs sowie der Bogen L stückweise analytisch sind. Doch läßt sich, worauf mich Herr OSTROWSKI aufmerksam macht, daraus unschwer die OSTROWSKische Fassung gewinnen, wenn man eine Reihe geeigneter konformer Abbildungen vornimmt.

2) *Le théorème de M. Picard, suites de fonctions holomorphes, fonctions méromorphes et fonctions entières* [Journal de Mathématiques pures et appliquées, Ser. 9, Bd. 3 (1924), S. 345—401], S. 348 (hier steht (3)); *Sur le théorème de Picard* [Bulletin de la Société mathématique de France, Bd. 53 (1925), S. 181—207], S. 182 (hier steht (1)).

3) *Untersuchungen über Lücken und Singularitäten von Potenzreihen* [Mathe-

I) hervorgehoben, auf den Radius bezüglichen Spezialfalls des OSTROWSKI-NEVANLINNASCHEN Satzes; dieser Beweis setzte überdies

$$(4) \quad P_1 \geq \frac{1}{\pi}$$

in Evidenz. In der Tat bewies Herr PÓLYA unter den genannten Annahmen, wenn ohne Beschränkung der Allgemeinheit der Radius auf $0 \leq x \leq 1$ gedreht wird,

$$|f(x)| \leq \delta \left| 1 + \frac{2}{\pi} i \log \frac{1 + \sqrt{x}}{1 - \sqrt{x}} \right| \quad \text{für } |x| < 1;$$

für $|x| \leq \varrho$ ist also

$$|f(x)| \leq \delta \left(1 - \frac{4}{\pi} \arctan \sqrt{\varrho} \right) = \delta \frac{2}{\pi} \arcsin \frac{1 - \varrho}{1 + \varrho} \leq \delta \frac{2}{\pi} \frac{1 - \varrho}{1 + \varrho} \leq \delta \frac{1}{\pi} (1 - \varrho).$$

IV) Im Anschluß daran gab Herr PÓLYA⁴⁾ für den MILLOUXschen, in II) genannten Satz einen einfacheren Beweis und zeigte

$$P_1 \geq \frac{P_1}{2},$$

also nach (4)

$$(5) \quad P_2 \geq \frac{1}{2\pi}.$$

V) Herr E. SCHMIDT⁵⁾ kündigte wenige Monate nach Erscheinen der (ihm noch nicht bekannten) PÓLYAschen Arbeit eine neue Beweismethode an, die den MILLOUXschen Satz und die Ungleichungen

$$(6) \quad \frac{1}{2} > P_2,$$

$$(7) \quad P_2 \geq \frac{1}{\pi^2}$$

liefert. Herrn PÓLYAS Relation (5) besagte aber schon mehr als (7).

VI) Die volle Behauptung A) ist in einem kürzlich von Herrn MILLOUX⁶⁾ ausgesprochenen Satz enthalten.

matische Zeitschrift, Bd. 29 (1929), S. 549—640], S. 633 (Beweis, nicht Wortlaut des Hilfssatzes 7).

4) L. c., S. 633—634 (Beweis, nicht Wortlaut des Hilfssatzes 8).

5) Über den MILLOUXschen Satz [Sitzungsberichte der Preussischen Akademie der Wissenschaften, physikalisch-mathematische Klasse, Jahrgang 1929, S. 244 (Bericht über die Sitzung vom 6. Juni 1929)]. Die Abhandlung selbst ist noch nicht erschienen.

6) Sur quelques propriétés des fonctions méromorphes et holomorphes [Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, Paris, Bd. 189 (1929), S. 896—898; Sitzung vom 25. November 1929].

Hier wendet Herr MILLOUX kräftige Hilfsmittel an, während ich den zu Anfang ausgesprochenen Satz (A), B), C)) mit ganz primitiven Mitteln beweisen werde: LAGRANGESche Interpolationsformel und JENSENSche Verallgemeinerung des SCHWARZschen Lemmas⁷⁾. Meine Behauptung B) besagt

$$P \geq \frac{1}{2(\sqrt{2}+1) \log(\sqrt{2}+1)};$$

sie liefert daher

$$P_2 > \frac{1}{4,3},$$

also mehr als Herrn PÓLYAS Relation (5); meine Behauptung C) besagt

$$\frac{1}{2\sqrt{2} \log(\sqrt{2}+1)} \geq P_1;$$

sie liefert daher

$$\frac{1}{2,4} > P_2,$$

also mehr als Herrn SCHMIDTS Relation (6).

§ 1.

Hilfssatz⁸⁾.

Es sei $h > 0$ ganz, ν ganz,

$$y_\nu = \sin^2 \frac{(2\nu-1)\pi}{4h} (= y_\nu(h)) \text{ für } 1 \leq \nu \leq h,$$

$$g(x) = \prod_{\nu=1}^h (x + y_\nu) = g_h(x).$$

Dann ist

1) (bei jeder Bedeutung von $\sqrt{1+x}$ und $\sqrt{x}$)

7) Letztere ist in § 2 eingearbeitet, so daß der Leser nicht bei JENSEN nachzuschlagen braucht. Genau jene zwei Hilfsmittel waren für verwandte, aber andere Zwecke (wobei die Wurzeln des Hilfspolynoms vorgeschrieben waren, während ich wenigstens die Wahl ihrer absoluten Beträge in der Hand habe) schon herangezogen: a) von Herrn OSTROWSKI in der zweiten seiner in Fußnote 1) genannten Arbeiten, S. 193—194, sowie Jahresbericht der Deutschen Mathematiker-Vereinigung, Bd. 31 (1922), S. 70; b) von den Herren LÖWNER und RADÓ in ihrer Arbeit *Bemerkung zu einem Blaschkeschen Konvergenzsatz* [ebenda, Bd. 32 (1923), S. 198—200]. Herr OSTROWSKI bemerkt (S. 194) mit Recht: *Es ist sehr merkwürdig, daß dieses verhältnismäßig primitive Verfahren bereits zu sehr scharfen Resultaten führt.*

8) Zum Teil geläufige Betrachtungen über die sog. TSCHEBYSCHEFschen Polynome.

$$(8) \quad g(x) = 2^{-2h} ((\sqrt{1+x} + \sqrt{x})^{2h} + (\sqrt{1+x} - \sqrt{x})^{2h}),$$

also

$$g(x) = 2^{-2h} ((\sqrt{1+x} + \sqrt{x})^{2h} + (\sqrt{1+x} + \sqrt{x})^{-2h});$$

$$2) \quad g'(x) = 2^{-2h} 2h ((\sqrt{1+x} + \sqrt{x})^{2h} - (\sqrt{1+x} + \sqrt{x})^{-2h}) \frac{1}{2\sqrt{1+x}\sqrt{x}};$$

$$3) \quad |g'(-y_v)| \geq 2^{2-2h} h;$$

$$4) \quad 2^{-2h} (\sqrt{2}+1)^{2h} < g(1) < 2^{1-2h} (\sqrt{2}+1)^{2h};$$

$$5) \quad \frac{g'(1)}{g(1)} < \frac{h}{\sqrt{2}};$$

$$6) \quad \frac{g(\varrho)}{\varrho^h g\left(\frac{1}{\varrho}\right)} = \prod_{v=1}^h \frac{\varrho + y_v}{1 + \varrho y_v} < 2e^{-\frac{h}{\sqrt{2}+1}(1-\varrho)} \quad \text{für } 0 < \varrho < 1;$$

$$7) \quad g(\varrho) < 2^{1-2h} (\sqrt{2}+1)^{2h} 2e^{-\frac{h}{\sqrt{2}+1}(1-\varrho)} \quad \text{für } 0 < \varrho < 1.$$

Beweis: 1) Die rechte Seite von (8) ist ein Polynom h ten Grades in x mit höchstem Koeffizienten 1. Sie verschwindet für $x = -y_v$; denn mit

$$\sqrt{1+x} = \cos \frac{(2v-1)\pi}{4h}, \quad \sqrt{x} = i \sin \frac{(2v-1)\pi}{4h}$$

ist

$$(9) \quad (\sqrt{1+x} + \sqrt{x})^{2h} = e^{\frac{\pi i}{2}(2v-1)} = -i(-1)^v,$$

$$(10) \quad (\sqrt{1+x} - \sqrt{x})^{2h} = \frac{1}{-i(-1)^v} = i(-1)^v.$$

2) Nach 1) ist

$$\begin{aligned} g'(x) &= 2^{-2h} 2h ((\sqrt{1+x} + \sqrt{x})^{2h-1} - (\sqrt{1+x} + \sqrt{x})^{-2h-1}) \left(\frac{1}{2\sqrt{1+x}} + \frac{1}{2\sqrt{x}} \right) \\ &= 2^{-2h} 2h ((\sqrt{1+x} + \sqrt{x})^{2h} - (\sqrt{1+x} + \sqrt{x})^{-2h}) \frac{1}{2\sqrt{1+x}\sqrt{x}}. \end{aligned}$$

3) Nach 2), (9) und (10) ist

$$|g'(-y_v)| = \left| 2^{-2h} 2h (-2i)(-1)^v \frac{1}{i \sin \frac{(2v-1)\pi}{2h}} \right| \geq 2^{2-2h} h.$$

$$4) \quad g(1) \begin{cases} < 2^{-2h} ((\sqrt{2}+1)^{2h} + (\sqrt{2}+1)^{2h}) = 2^{1-2h} (\sqrt{2}+1)^{2h}, \\ > 2^{-2h} (\sqrt{2}+1)^{2h}. \end{cases}$$

5) Nach 2) und 4) ist

$$\frac{g'(1)}{g(1)} < \frac{2^{-2h} 2^h (\sqrt{2}+1)^{2h} \frac{1}{2\sqrt{2}}}{2^{-2h} (\sqrt{2}+1)^{2h}} = \frac{h}{\sqrt{2}}.$$

6) Für $0 < \varrho < 1$ ist

$$\begin{aligned} \frac{\sqrt{1+\varrho} + \sqrt{\varrho}}{\sqrt{1+\varrho} + 1} &= 1 - \frac{1 - \sqrt{\varrho}}{\sqrt{1+\varrho} + 1} = 1 - \frac{1 - \varrho}{(1 + \sqrt{\varrho})(\sqrt{1+\varrho} + 1)} \\ &< 1 - \frac{1 - \varrho}{2(\sqrt{2} + 1)} < e^{-\frac{1 - \varrho}{2(\sqrt{2} + 1)}}, \\ \frac{g(\varrho)}{\varrho^h g\left(\frac{1}{\varrho}\right)} &< \frac{2^{-2h} 2 (\sqrt{1+\varrho} + \sqrt{\varrho})^{2h}}{2^{-2h} (\sqrt{1+\varrho} + 1)^{2h}} = 2 \left(\frac{\sqrt{1+\varrho} + \sqrt{\varrho}}{\sqrt{1+\varrho} + 1} \right)^{2h} \\ &< 2e^{-\frac{h}{\sqrt{2} + 1} (1 - \varrho)}. \end{aligned}$$

7) Für $0 < \varrho < 1$ ist nach 4) und 6)

$$\begin{aligned} g(\varrho) &= g(1) \frac{g(\varrho)}{g(1)} = g(1) \prod_{v=1}^h \frac{\varrho + y_v}{1 + y_v} < g(1) \prod_{v=1}^h \frac{\varrho + y_v}{1 + \varrho y_v} \\ &< 2^{1-2h} (\sqrt{2} + 1)^{2h} 2e^{-\frac{h}{\sqrt{2} + 1} (1 - \varrho)}. \end{aligned}$$

§ 2.

Beweis von A) und B).

Für jedes ganze $h > 0$ und ganze v mit $1 \leq v \leq h$ wähle ich x_v ($= x_v(h, f)$) mit

$$|x_v| = y_v, \quad |f(x_v)| \leq \delta$$

und setze

$$w(x) = \prod_{v=1}^h (x - x_v), \quad L(x) = \sum_{v=1}^h f(x_v) \frac{w(x)}{(x - x_v) w'(x_v)}.$$

Dann ist für $1 \leq v \leq h$, $x \neq 0$

$$\begin{aligned} \left| \frac{w(x)}{x - x_v} \right| &\leq \frac{1}{|x|} \prod_{\mu=1}^h (|x| + y_\mu) = \frac{g(|x|)}{|x|}, \\ |w'(x_v)| &= \prod_{\substack{\mu=1 \\ \mu \neq v}}^h |x_v - x_\mu| \geq \prod_{\substack{\mu=1 \\ \mu \neq v}}^h |y_v - y_\mu| = |g'(-y_v)| > 2^{1-2h} h, \end{aligned}$$

also

$$|L(x)| < \delta \frac{2^{2h-1} g(|x|)}{|x|} \left\{ \begin{array}{ll} < \delta (\sqrt{2}+1)^{2h} & \text{für } |x| = 1, \\ < \delta (\sqrt{2}+1)^{2h} \cdot \frac{2}{\varrho} e^{-\frac{h}{\sqrt{2}+1}(1-\varrho)} & \text{für } |x| = \varrho. \end{array} \right.$$

$f(x) - L(x)$ verschwindet für die x_v ; also ist

$$(f(x) - L(x)) : \prod_{v=1}^h \frac{x - x_v}{1 - \overline{x_v} x}$$

für $|x| \leq 1$ regulär und am Rande absolut $< 1 + \delta (\sqrt{2}+1)^{2h}$, also für $|x| = \varrho$ absolut $< 1 + \delta (\sqrt{2}+1)^{2h}$. Daher ist für $|x| = \varrho$

$$\begin{aligned} |f(x) - L(x)| &\leq (1 + \delta (\sqrt{2}+1)^{2h}) \prod_{v=1}^h \left| \frac{x - x_v}{1 - \overline{x_v} x} \right| \\ &\leq (1 + \delta (\sqrt{2}+1)^{2h}) \prod_{v=1}^h \frac{\varrho + y_v}{1 + \varrho y_v} < (2 + 2\delta (\sqrt{2}+1)^{2h}) e^{-\frac{h}{\sqrt{2}+1}(1-\varrho)}, \\ |f(x)| &< \left(2 + \left(2 + \frac{2}{\varrho} \right) \delta (\sqrt{2}+1)^{2h} \right) e^{-\frac{h}{\sqrt{2}+1}(1-\varrho)}. \end{aligned}$$

Hierin setze ich

$$h = \left\lceil \frac{\log \frac{1}{\delta}}{2 \log (\sqrt{2}+1)} \right\rceil + 1.$$

Das gibt für $|x| = \varrho$

$$\begin{aligned} |f(x)| &\leq \left(2 + \left(2 + \frac{2}{\varrho} \right) \delta (\sqrt{2}+1)^2 (\sqrt{2}+1)^{\frac{\log \frac{1}{\delta}}{\log (\sqrt{2}+1)}} \right) e^{-\frac{\log \frac{1}{\delta}}{2(\sqrt{2}+1) \log (\sqrt{2}+1)} (1-\varrho)} \\ &= \left(2 + \left(2 + \frac{2}{\varrho} \right) (\sqrt{2}+1)^2 \right) \delta^{\frac{1}{2(\sqrt{2}+1) \log (\sqrt{2}+1)} (1-\varrho)}, \end{aligned}$$

also nach Vorbemerkung 3)

$$|f(x)| \leq \delta^{\frac{1}{2(\sqrt{2}+1) \log (\sqrt{2}+1)} (1-\varrho)}.$$

§ 3.

Beweis von C).

Bei jedem ganzen $h > 0$ betrachte ich

$$f(x) = \frac{g(x)}{g(1)}$$

und setze

$$\delta = 2(\sqrt{2} + 1)^{-2h}.$$

Dann ist $\alpha)$ erfüllt. Für $-1 \leq x \leq 0$ ist

$$|\sqrt{1+x} + \sqrt{x}| = |\sqrt{1+x} + i\sqrt{-x}| = 1,$$

$$|g(x)| \leq 2^{-2h} \cdot 2,$$

$$|f(x)| < \frac{2^{-2h} \cdot 2}{2^{-2h} (\sqrt{2} + 1)^{2h}} = \delta,$$

also $\beta)$ in der weitergehenden Fassung erfüllt.

Gesetzt, ein $p > 0$ erfülle (1). Dann ist für unser $f(x)$ und $0 < \varrho < 1$

$$f(\varrho) \leq \delta^{p(1-\varrho)},$$

$$\log g(\varrho) - \log g(1) \leq p(1-\varrho) \log \delta,$$

$$\frac{\log g(\varrho) - \log g(1)}{\varrho - 1} \geq p \log \frac{1}{\delta};$$

$\varrho \rightarrow 1$ gibt

$$\frac{h}{\sqrt{2}} > \frac{g'(1)}{g(1)} \geq p \log \frac{1}{\delta},$$

$$p < \frac{h}{\sqrt{2} (2h \log (\sqrt{2} + 1) - \log 2)};$$

$h \rightarrow \infty$ gibt

$$p \leq \frac{1}{2\sqrt{2} \log (\sqrt{2} + 1)}.$$

Über Farbensinn und Anpassung der Körperfarbe an die Umgebung bei Tintenfischen.

Von

Alfred Kühn.

Vorgelegt in der Sitzung vom 14. Juni 1929.

Bei der Entscheidung der Frage, ob die Fische einen Farbensinn besitzen, haben sich zwei Wege als erfolgreich erwiesen: Dressur auf bestimmte Farben und Prüfung der Anpassung farbenwechselnder Fische an bestimmt gefärbte Untergründe¹⁾. So schien es aussichtsreich, mit diesen Methoden auch an die Untersuchung des Lichtsinnes der *Tintenfische* heranzugehen. Man konnte bei dieser hochentwickelten Molluskengruppe die Fähigkeit zur Bildung von Assoziationen vermuten; und vielen kommt ein ausgiebiger Farbenwechsel zu. Bei Fischen waren Futterdressuren auf Farben und Schreckdressuren gelungen. Bei dem Cephalopoden *Octopus* erzielte BIERENS DE HAAN²⁾ mit Futterdressuren auf verschiedenfarbige Lichter keine Ergebnisse. So nahm ich zunächst gemeinsam mit Frl. G. DRUDE während eines Aufenthalts an der zoologischen Station Neapel im Frühjahr 1927 *Schreckdressuren auf Spektralfarben an Octopus vulgaris* auf.

Aus einem prismatischen Spektrum wurde zuerst ein für unser Auge *blauer Bezirk* zwischen 450 und 494 $\mu\mu$ Wellenlänge herausgeschnitten³⁾. Der Lichtstreif wurde mit einem total reflektierenden Prisma in das Aquarium, in dem sich je ein Tier befand, hineingeworfen, an das ruhig sitzende Tier herangeführt und 3 Sekunden so belassen, daß das Licht sein Auge treffen mußte. Dann wurde

1) Literatur s. A. KÜHN, 1927, Farben-Sinn d. Tiere, Tabulae biologicae 4. S. 376—381. — 1929, Farbenunterscheidungsvermögen der Tiere. Handb. d. norm. u. pathol. Physiologie. 12. 1. Hälfte. S. 720—741.

2) J. A. BIERENS DE HAAN, 1926, Versuche über den Farbensinn und das psychische Leben von *Octopus vulgaris*. Zeitschr. f. Vergl. Physiol. 4.

3) Apparatur wie geschildert in: A. KÜHN, 1927, Über den Farbensinn der Bienen, Zeitschr. f. vergl. Physiol. 5. S. 783 f.

das Licht abgeblendet und dieselbe Darbietung noch zweimal wiederholt. Nach Ablauf der letzten Sekunde wurde dem Tier mit einem Glasstab ein Stoß oder Schlag versetzt, der so stark war, daß er das Tier zur sofortigen Flucht durch Abschwimmen veranlaßte. Zuerst reagierten die meisten untersuchten Tiere auf die Belichtung allein gar nicht, oder sie wandten nur ihre Augen der Lichterscheinung zu, höchstens duckten sie sich im Augenblick des Auftauchens des Lichtes nieder oder atmeten stärker. Nachdem wiederholt mit der Belichtung ein Schlag verbunden gewesen war, begannen die Tiere schon auf die Belichtung allein häufigere und stärkere Schreckreaktionen zu zeigen. Außer Zusammenzucken und verstärkter Atmung traten Tentakelbewegungen auf, Loslassen eines Teils der Tentakel und Zurseiterücken, sodaß das Tier aus dem Lichtfeld herauskam, schließlich Wegkriechen, sehr selten sogar Wegschwimmen. Der Schlag blieb nur dann aus, wenn das Tier wegkroch oder wegschwamm. In diesem Fall wurde das Licht sofort abgeblendet. Auf diese Weise sollte dem Tier womöglich eingeprägt werden, daß nur durch Verlassen des Orts der Schlag vermieden werden konnte. Für eine statistische Bearbeitung der Ergebnisse wurden 4 *Grade der Reaktion* unterschieden: 0 (= keine Reaktion), 1 (= Zusammenzucken, verstärkte Atmung), 2 (= Tentakelspiel, Zurseiterücken), 3 (= Wegkriechen oder Wegschwimmen).

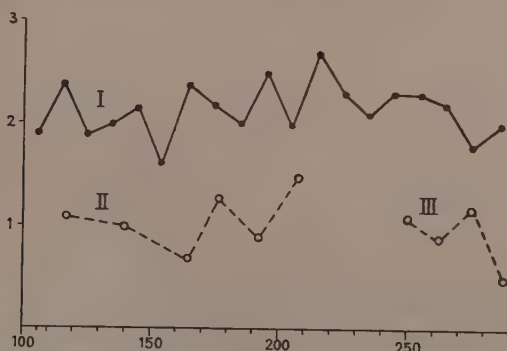


Abb. 1. *Octopus*. Prüfungsergebnisse nach Dressur auf blaues Spektrallicht. I. Prüfung mit dem Dressurlicht. II. Prüfung mit spektralem Gelb. III. Prüfung mit Gelb von ung. halber Intensität. Ordinaten: Mittelwerte von je 10 Prüfungen in Gradwerten der Reaktionen. Abszisse: Ordnungsnummer der Versuche.

Abb. 1 zeigt in Kurve I die mittleren Gradwerte der Reaktionen für je 10 Versuche von der 100. bis zur 294. Prüfung mit dem blauen Dressurlicht. Nach der 109. Darbietung des blauen Lichts wurde zum ersten Mal *spektrales Gelb* (zwischen 560 und

650 $\mu\mu$) als *Vergleichslicht* geboten; und weiterhin wurden bis zur 216. Blauprüfung immer wieder Gelbprüfungen, im ganzen 63, eingeschoben. Kurve II der Abb. 1 zeigt, auch jeweils im Mittel für je 10 Prüfungen, die Reaktionswerte, welche spektrales Gelb erreichte. Sie liegen durchweg weit unter denen des in dem gleichen Zeitraum gebotenen Dressurblaus. *Das spektrale Gelb wirkt also sicher anders auf Octopus als spektrales Blau.* Das könnte nach dieser Versuchsreihe noch auf einer verschiedenen *Helligkeitswirkung* der beiden Spektralausschnitte beruhen. Zunächst könnte, entgegen der Wirkung für unser Auge, das spektrale Blau für *Octopus* heller erscheinen als das zum Vergleich gebotene kurzwellige Licht, und die Reaktionen auf den intensiveren Reiz könnten stärker ausfallen.

Das ließ sich durch den Gegenversuch einer *Gelbdressur* prüfen. Erfolgt in den Vergleichsversuchen von Dressurblau mit Gelb die stärkeren Reaktionen einfach auf das für die Tiere *hellere Licht*, so müßten mit gelbem Licht dressierte Tiere bei der Darbietung von Blau stärker reagieren, da nach der ersten Versuchsreihe Blau heller als Gelb erscheinen müßte. Die *Dressur auf Gelb*, (zwischen 560 und 650 $\mu\mu$) wurde, in derselben Weise wie die auf Blau, mit

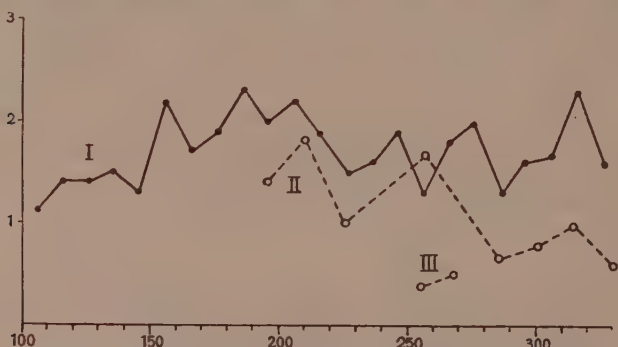


Abb. 2. *Octopus*. Prüfungsergebnisse nach Dressur auf Gelb.

I. Prüfung mit dem Dressurlicht. II. Prüfung mit spektralem Blau. III. Prüfung mit Blau von ung. halber Intensität. Ordinaten und Abszisse wie in Abb. 1.

mehreren Tieren durchgeführt. Abb. 2 zeigt den Verlauf der Kurve der Reaktionsmittelwerte eines Tieres für je 10 Prüfungen von der 100. bis 332. Dressurprüfung mit dem Dressurgelb. Parallel mit der 190. bis 332. Gelbprüfung laufen 80 Prüfungen mit Blau (Abb. 2 II). Die Reaktionskurve der Blauprüfungen verläuft mit Ausnahme eines einzigen Wertes erheblich unter der Reaktionskurve der Prüfungen mit Gelb. In diesem Fall *reagiert das Tier auf Gelb stärker als auf Blau*. Dadurch ist bewiesen, daß die ver-

schiedene Wirkung der Dressurwellenlängen und der Vergleichswellenlängen nicht einfach auf einer stärkeren Reaktion auf den jeweils heller erscheinenden Spektralabschnitt beruhen kann. Die beiden Lichter werden offenbar von einander unterschieden; *die Tiere reagieren jeweils auf das Dressurlicht stärker als auf das Vergleichslicht.*

Es könnte nach diesen beiden Versuchsreihen noch möglich sein, daß die Unterscheidung auf dem Helligkeitsunterschied beruhte, daß also in einem Fall der erschreckende Schlag mit einem hellen, das andere Mal mit einem weniger hellen Lichteindruck

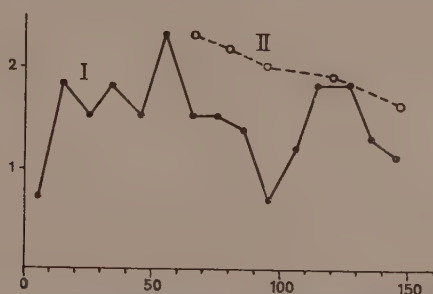


Abb. 3. *Octopus*. Prüfungsergebnisse nach Dressur mit unzerlegtem Licht. I. Prüfung mit dem Dressurlicht. II. Prüfung mit einem ung. $1\frac{1}{2}$ mal so hellen weißen Licht. Ordinaten und Abszisse wie in Abb. 1.

assoziiert worden wäre. Da niemals Dressurlicht und Vergleichslicht gleichzeitig geboten wurden, müßte also eine bestimmte Helligkeit absolut, nicht relativ zur Helligkeit des Vergleichslichts eingeprägt worden sein. Eine solche Dressur auf eine bestimmte Helligkeit ist bei entsprechenden Versuchen bei Bienen¹⁾ und bei Fischen²⁾ nicht möglich gewesen. Sie ist bei unsern *Octopus*-Versuchen von vorn herein unwahrscheinlich, da die Helligkeit, mit der der Lichteindruck dem Tier erschien, je nach dessen Stellung im Aquarium recht verschieden sein mußte. Ferner verminderte eine Herabsetzung der spektralen Helligkeit des Vergleichslichts durch Filter stets die Stärke der Reaktion auf das Vergleichslicht. Dieses müßte aber durch Verringerung seiner Intensität im einen

1) A. KÜHN, 1924, Zum Nachweis des Farbenunterscheidungsvermögens der Bienen, *Die Naturwissenschaften*, 12, S. 116 u. 1927 l. c. oben S. 1, Anm. 3.

2) F. SCHIEMENZ, 1924. Über den Farbensinn der Fische, *Zeitschr. f. vergl. Physiol.* 1. S. 192f.

H. WOLFF, 1925. Das Farbenunterscheidungsvermögen der Ellritze. ebenda. 3. S. 290f.

Falle dem Dressurlicht ähnlicher werden; denn falls die Lichter nach ihrer Helligkeit unterschieden würden, müßte ja entweder das blaue oder das gelbe Dressurlicht den Tieren heller erscheinen.

Versuche, die eigens angestellt wurden, um *Octopus* auf eine bestimmte Helligkeit zu dressieren, mißlangen nun auch in der Tat. Ich habe sie im Frühjahr 1929 durchgeführt und habe Herrn Dr. HEBERDEY für Hilfe bei einem Teil der Versuche zu danken. Unzerlegtes Licht der Kohlenbogenlampe wurde durch Filter bis zu einem bestimmten Betrage vermindert und ein Streifen etwa von der Größe der verwendeten Streifen des Spektrallichts in das Aquarium geworfen. Auf diesen Streifen wurde, wie früher auf die Spektrallichter, dressiert. Abb. 3 zeigt die Reaktionswerte von Beginn der Dressur bis zur 150. Prüfung. Die Stärke der Reaktionen auf das verwendete weiße Licht lag ungefähr bei denselben Graden wie jene auf die Spektrallichter. Von der 60. Prüfung mit der Dressurhelligkeit an wurden Prüfungen mit einem ung. $1\frac{1}{2}$ mal so hellen Licht eingeschaltet (insgesamt 60). Die Kurve der Reaktionsmittelwerte dieser Vergleichsprüfungen verläuft durchweg über der Kurve der Prüfungen mit der Dressurhelligkeit. Also reagiert innerhalb derselben Lichtsorte das Tier stärker auf die höhere Intensität. Die Unterscheidung der beiden geprüften Spektralausschnitte durch *Octopus* kann also nicht auf einem Helligkeitsunterschied beruhen. Damit ist bewiesen, daß *Octopus* Wellenlängen unabhängig von ihrer Helligkeitswirkung unterscheidet, also einen Farbensinn besitzt.

Gemeinsam mit Herrn Dr. HEBERDEY untersuchte ich weiterhin in den Monaten Januar bis April 1929 in Neapel die Abhängigkeit der Farbenänderung von *Sepia officinalis* von der Helligkeit und dem Farbton der Umgebung.

Die Sepien wurden in dauernd mit Seewasser durchströmten Aquarien im hellen Licht gehalten. Der Boden und die Seitenwände (8 cm hoch) der Aquarien wurden von außen mit bunten Pigmenten (der HERINGSchen Farbenskala oder einem selbst hergestellten sehr gesättigten grünen Pigment) oder grauen Papieren der OSTWALDSchen 8-stufigen Grauleiter belegt. Da die Tiere sehr unruhig sind, wenn sie sich nicht in Sand eingraben oder wenigstens ihre Unterseite mit Sand in Berührung bringen können, wurde der Boden der Aquarien mit einer dünnen Schicht kleiner seewasserfest gefärbter Glasperlen bedeckt, deren Farbton möglichst der Farbe der Pigmentpapiere entsprach. Die Färbung der Tiere wurde durch Vergleichung mit den Stufen des OSTWALDSchen „Farb-

körpers“¹⁾ festgelegt. Bei der großen Anzahl von Abstufungen nach Vollfarbe, Weiß- und Schwarzverhüllung, die auf den 12 Tafeln des Farbkörpers mit je 64 Feldern dargestellt sind, ließ sich immer angeben, ob die Farbe einer Sepie einem Feld einer Tafel gleich oder zwischen den Farben zweier bestimmter Felder liegend erschien. Die zu jeder Mischung gehörige Vollfarbe, die Verhüllungs- und Helligkeitsstufen wurden als Klassengrenzen angenommen. Jeder einer Klassengrenze gleiche Wert wurde zur höheren Klasse gezählt. Wurden für helle und dunkle Streifen des Körpers verschiedene Werte ermittelt, so wurden diese je als $\frac{1}{2}$ gerechnet.

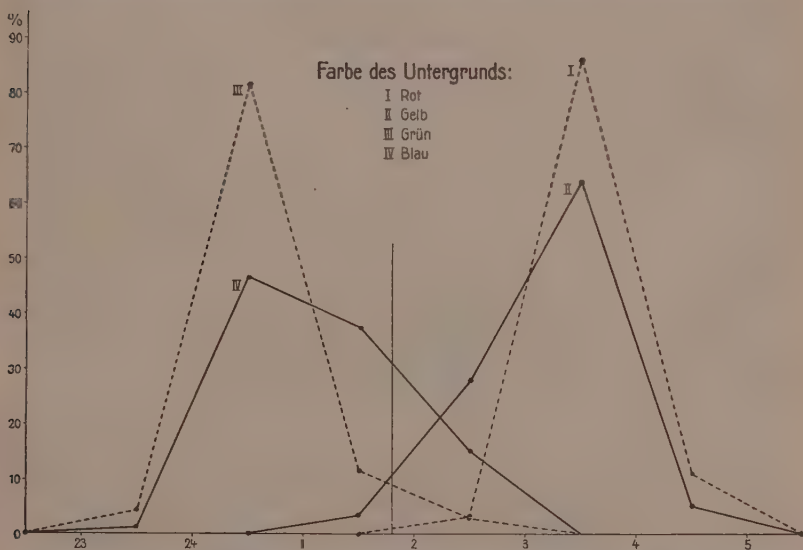


Abb. 4. *Sepia*. Häufigkeitskurven der Farbtöne der Tiere auf den 4 geprüften bunten Untergründen. Ordinaten: Prozente der Tiere. Abszisse: Nummern der Farbtonstufen des OSTWALDSchen Farbkörpers (vierundzwanzigstufiger Farbkreis; 1 bis 3 = 1., 2., 3. Gelb, 4 = 1. Kreß, Orange, 24 = 3. Laubgrün nach OSTWALD). Die Senkrechte bezeichnet die Lage des Mittelwerts aller Befunde auf Schwarz, Grau und Weiß.

Die überhaupt beobachteten *Farbtöne der Sepien* lagen zwischen einem Grün (2. Laubgrün nach OSTWALD) und einem Orange (1. Kreß nach OSTWALD). Alle Farbtöne waren erheblich grauverhüllt (mindestens zwischen Stufe 3 und 4, meist über 5; 0 = Vollfarbe, 7 = farbtонfreies Grau). Die Verteilung der Farben der Sepien über

1) WILH. OSTWALD, Der Farbkörper. 12 Tafeln und Text. Leipzig. Verlag Unesma.

die Farbtonklassen war auf verschiedenen Untergründen sehr ungleich. Geprüft wurde das Verhalten der Tiere mit Blau 13, Gelb 4 und Rot 1 der HERINGSchen Farbenskala, mit einem Grün, das wir durch Festleimen von leuchtend grünem Glassand auf Papier gewonnen hatten, mit Weiß, Schwarz und 3 Graustufen (3, 5, 6 der 8-stufigen OSTWALDSchen Grauleiter). Abb. 4 und 5 zeigen die Häufigkeitskurven der Farbtöne der Sepien auf den bunten (Abb. 4) und unbunten (Abb. 5) Untergründen. Sie zeigen, daß die Körperfärbung der Sepien durch gelbe und rote Umgebung nach der Gelbseite, durch grüne oder blaue Umgebung nach der Grünseite der Skala ver-

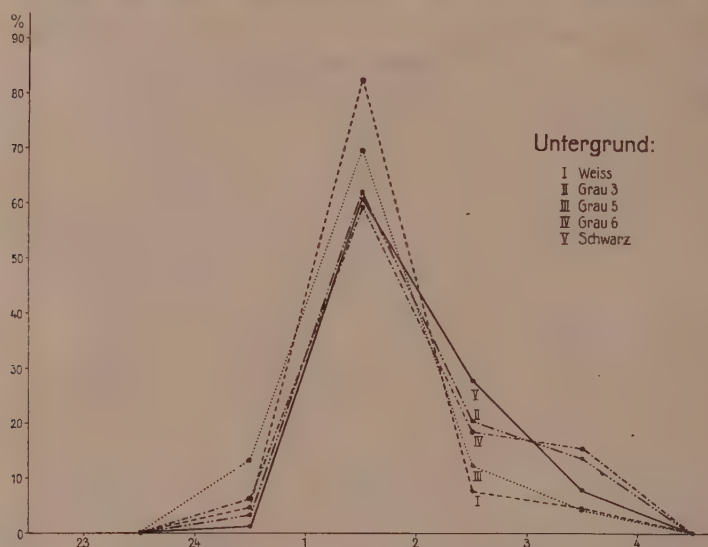


Abb. 5. *Sepia*. Häufigkeitskurven der Farbtöne der Tiere auf unbunten Untergründen. Ordinaten und Abszisse wie in Abb. 4.

schoben wird. Auf Grün und Blau liegt der Gipfel der Häufigkeitskurve zwischen dem 3. Laubgrün und dem 1. Gelb, auf Gelb und Rot liegt er zwischen dem 3. Gelb und 1. Orange. Dasselbe Ergebnis wurde durch *keinen Helligkeitsgrad farbtонfreier Untergründe* erreicht. Die Tiere unterschieden sich auf Weiß, Grau, Schwarz im Farbton kaum von einander (Abb. 5). Das Maximum aller Kurven liegt zwischen dem 1. und 2. Gelb. Die Tiere waren aber, je nach der Untergrundhelligkeit, sehr verschieden hell. Auf Gelb und auf Grün kommt durch den Farbenwechsel der Sepien eine entschiedene Anpassung an den Farbton des Untergrundes zustande. Außer im Farbton spricht sich auch in dem *Verhüllungsgrad* eine

Anpassung aus: Auf Rot, Gelb und Grün sind die Farben der Tiere unverhüllter bunt als auf den Graustufen, auf denen die Tiere farbloser, grauverhüllter erscheinen. Ausgesprochenes Rot und Blau wurde von den Sepien nie erreicht (Abb. 4); diese Farben sind offenbar auch mit den Mitteln, mit denen ihre Farbenänderung arbeitet, nicht erreichbar.

Das Zustandekommen der Färbung der Oberseite des Körpers von *Sepia* kann ganz roh mit einem Dreifarbenrasterdruck auf einem grünlichen Glanzpapier verglichen werden. Den glänzenden Untergrund bildet eine *Reflektorschicht* aus abgeplatteten Zellen (Reflektorzellen, Iridozyten), welche kleine stark lichtbrechende kristallinische Körperchen enthalten. Sie erscheinen im auffallenden Licht in mehr oder weniger leuchtenden *Interferenzfarben*. Zu diesen in ihrer Form unveränderlichen Iridozyten kommen drei Sorten von *Pigmentzellen* (Chromatophoren), schwarze, gelbe und orangefarbige; ihr Größenwechsel bedingt die Farbenänderung der Haut. Die gelben Chromatophoren liegen in der Haut am höchsten (Abb. 6),

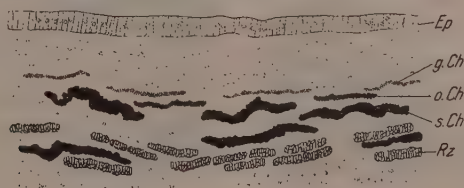


Abb. 6. Schnitt durch Rückenhaut von *Sepia officinalis* in ungefärbten Präparaten. Ep Epidermis, g. Ch gelbe Chromatophoren, o. Ch orangefarbige Chromatophoren, s. Ch schwarze Chromatophoren, Rz Reflektorzellen.

etwas tiefer liegen die orangefarbenen, noch tiefer die schwarzen. Die Reflektorzellen liegen zum größeren Teil unter den Chromatophoren, zum kleineren Teil schieben sie sich zwischen eine höhere und eine tiefere Lage der schwarzen Chromatophoren ein. Soweit keine bunten Chromatophoren darüber liegen, schimmern die Iridozyten blaß gelbgrün, wenn sie vor gewöhnlichem Gewebe stehen; sie leuchten grün, wenn unter ihnen schwarze Chromatophoren liegen. Schieben sich gelbe oder orangefarbige Chromatophoren davor, so glänzen sie gelb oder rötlichgelb.

Befindet sich das Tier in grüner Umgebung, so sind die orangefarbenen Chromatophoren ganz klein und scheiden aus der Gesamtwirkung fast ganz aus (Abb. 7a). Der durch die Iridozyten bedingte grünliche Untergrund bedingt, zusammen mit den mäßig ausgedehnten gelben und den schwarzen Chromatophoren, einen grünlichen Farbton des Tieres. Auf gelbem und auf rotem

Grund werden die gelben und die orangefarbigten Chromatophoren stark ausgedehnt (Abb. 7 b) und können die Zwischenräume zwischen den schwarzen Chromatophoren fast ausfüllen, sodaß die meisten Reflektorzellen in Gelb oder Orange leuchten. Auf Weiß, Grau und Schwarz sind die gelben und die orangefarbigten Chromatophoren mäßig ausgedehnt. Die verschiedene Helligkeit der stark grau verhüllt erscheinenden Tiere wird durch wechselnde Ausdehnung der schwarzen Chromatophoren bedingt. Rein rote und blaue Töne kann die Zusammenwirkung der vorhandenen Chromatophoren und Iridozyten nicht erreichen.

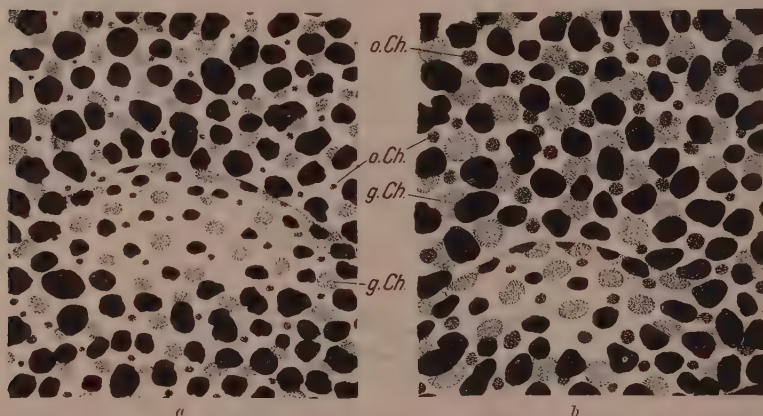


Abb. 7. Aufsicht auf Rückenhaut von *Sepia officinalis*. a auf grünem, b auf gelbem Untergrund. In jedem Bild ist eine der hügel- oder warzenförmigen Erhebungen der Haut zu sehen, die heller als die Umgebung sind. g. Ch gelbe, o. Ch orangefarbige Chromatophoren.

Die spezifische Wirkung, welche gelbe und rote Umgebung einerseits und grüne und blaue Umgebung andererseits im Gegensatz zu allen farblosen Helligkeiten auf das Chromatophorenspiel der Sepien haben, beweist, daß *Wellenlängen unterschieden* werden. Die Unterscheidung muß durch das Auge erfolgen und kann nicht etwa auf einer unmittelbaren Wirkung bestimmter Strahlen auf die Haut beruhen; denn auf den Rücken aller Tiere fällt von oben das Himmelslicht ein. Die Färbung der ganzen Tiere verändert sich aber je nach dem Untergrund. Von diesem konnte aber kein und von den niederen Wandbekleidungen kaum Licht auf den Rücken der Tiere reflektiert werden.

So beweist die Farbenanpassung der Sepien an den Untergrund, ebenso wie die Dressurversuche an *Octopus*, daß bei Cephalopoden ein *Farbensinn* vorkommt.

Über das Vorzeichen des Restgliedes im Primzahlsatz.

Von

G. Pólya in Zürich.

Vorgelegt von E. LANDAU in der Sitzung am 24. Januar 1930.

1. Ich setze, wie üblich,

$$\psi(x) = \sum_{p^m \leq x} \log p$$

(p Primzahl, m ganz, $m \geq 1$) und bezeichne mit $W(n)$ die Anzahl der Zeichenwechsel in der n -gliedrigen Folge

$$\psi(1) - 1, \psi(2) - 2, \dots, \psi(n) - n.$$

Offenbar ist $0 \leq W(n) \leq n - 1$ und $W(n)$ nicht abnehmend. Es ist bekannt¹⁾, daß

$$(1) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} W(n) = \infty.$$

Mein Zweck ist dies zu

$$(2) \quad \overline{\lim}_{n \rightarrow \infty} \frac{W(n)}{\log n} \geq \frac{\gamma}{\pi} > 0$$

zu verschärfen. Die positive Größe γ hängt mit der (z. Z. noch unbekannten) Konfiguration der Nullstellen der ξ -Funktion in der oberen Halbebene zusammen, u. zw. folgendermaßen: Man bezeichne diese Nullstellen mit $\beta_n + i\gamma_n$ (so daß $0 < \beta_n < 1$, $\gamma_n > 0$) und die obere Grenze der Abscissen β_n mit Θ . (Es ist bekannt, daß $\frac{1}{2} \leq \Theta \leq 1$.) Ist Θ ein Maximum, d. h. gibt es Nullstellen von der Form $\Theta + i\gamma_m$, so sei γ das Minimum dieser γ_m . (Dieser Fall würde also insbesondere dann eintreten, wenn $\Theta = \frac{1}{2}$, d. h. die Riemannsche Vermutung wahr wäre.) Ist Θ kein Maximum, d. h. sind alle $\beta_n < \Theta$, so sei $\gamma = \infty$. (Dieser Fall würde also insbesondere dann eintreten, wenn $\Theta = 1$ wäre.)

1) Vgl. E. PHRAGMÉN, Öfversigt af K. Vetensk. Förhandlingar (Stockholm), 48 (1891—92), 599—616 und 58 (1901—02), 189—202, ferner E. SCHMIDT, Math. Annalen, 57 (1903), 195—204.

Den eigentlichen Grund der Tatsache (1) hat LANDAU aufgedeckt, indem er (1) als unmittelbare Folgerung eines allgemeinen funktionentheoretischen Satzes herleitete²⁾. Ähnlicherweise werde ich zeigen, daß (2) unmittelbar aus einem allgemeinen funktionentheoretischen Satz folgt, zu dessen Formulierung ich nun übergehe.

2. Ich benutze folgende Bezeichnungen:

$\omega(u)$ ist eine reellwertige Funktion der reellen Variablen u , definiert für $u \geq 1$ und eigentlich integrabel in jedem endlichen Intervall mit linkem Endpunkt 1.

$u_1, u_2, u_3, \dots$ sind die Zeichenwechselstellen von $\omega(u)$. Genauer gesagt, führe ich eine neue Voraussetzung über $\omega(u)$ ein: Es sei $\omega(u)$ entweder von konstantem Vorzeichen für $u > 1$, oder es seien Zahlen $u_1, u_2, \dots$ vorhanden, die keinen Häufungspunkt im Endlichen haben (ihre Anzahl kann endlich oder unendlich sein) und so beschaffen sind, daß

$$(3) \quad 1 = u_0 < u_1 < u_2 < \dots, \\ (-1)^n \omega(u) \geq 0 \quad \text{für } u_{n-1} < u < u_n$$

($n = 1, 2, 3, \dots$) und daß $\omega(u)$ in keinem der Intervalle $u_{n-1} < u < u_n$ identisch verschwindet.

$W(x)$ ist die Anzahl der Zeichenwechselstellen von $\omega(u)$ bis zur Grenze x . D. h. $W(x) = n$ für $u_n \leq x < u_{n+1}$. ($W(x)$ verschwindet identisch, wenn $\omega(u)$ konstantes Vorzeichen bewahrt.)

Den hier in Betracht kommenden Teil des vorher angedeuteten Satzes von LANDAU will ich nun so formulieren:

I. Es sei

$$(4) \quad \int_1^{\infty} \omega(u) u^{-s} du = \Phi(s)$$

konvergent in einer gewissen Halbebene, die von einer Parallelen zur imaginären Achse von links begrenzt ist. Es sei die dargestellte Funktion $\Phi(s)$ ausnahmslos regulär in der Halbebene $\Re s > \Theta$ jedoch in keiner Halbebene $\Re s > \Theta - \varepsilon$, wo $\varepsilon > 0$ ist. Wenn Θ kein singulärer Punkt für $\Phi(s)$ ist, dann ist $\lim_{x \rightarrow \infty} W(x) = \infty$, d. h. $\omega(u)$ hat unendlich viele Zeichenwechsel.

Hierzu will ich folgenden neuen Satz hinzufügen, der mehr über $\Phi(s)$ voraussetzt und mehr über $W(x)$ aussagt:

II. Es sei das Integral (4) konvergent in einer Halbebene, begrenzt von links durch eine Parallele zur imaginären Achse. Es sei

²⁾ Math. Annalen, **61** (1905), 527—550, und Sitzungsberichte der Akademie München, **36** (1906), 151—218.

$\Phi(s)$ ausnahmslos regulär in der Halbebene $\Re s > \Theta$, jedoch in keiner Halbebene $\Re s > \Theta - \varepsilon$, wo $\varepsilon > 0$ ist, hingegen meromorph in der Halbebene $\Re s \geq \Theta - b$, wo $b > 0$.

Wenn $\Phi(s)$ Pole auf der Geraden $\Re s = \Theta$ besitzt, so sei $s = \Theta + i\gamma$ derjenige darauf und in der Halbebene $\Re s \geq 0$ gelegene Pol, der den kleinsten Imaginärteil γ hat. ($\Theta + i\gamma$ existiert, da $\omega(u)$ reellwertig. Es ist $\gamma \geq 0$). In diesem Falle ist

$$(5a) \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{W(x)}{\log x} \geq \frac{\gamma}{\pi}.$$

Wenn $\Phi(s)$ auf der Geraden $\Re s = \Theta$ keinen Pol besitzt, so gilt

$$(5b) \quad \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{W(x)}{\log x} = \infty.$$

Für die Funktion

$$(6) \quad -\frac{\xi'(s)}{s\xi(s)} - \frac{1}{s-1} = \int_1^\infty (\psi(u) - u) u^{-1-s} du$$

ist die in den Sätzen I, II erwähnte Zahl Θ zwar nicht genau bekannt, aber auf alle Fälle ist $\frac{1}{2} \leq \Theta \leq 1$, ferner ist Θ kein singulärer Punkt, und es kann $\Theta - b = 0$ gewählt werden (etwa). So folgt (1) aus dem LANDAUSCHEN Satz I und (2) aus dem neuen Satz II.

Satz II hat eine gewisse Verwandtschaft mit bekannten Sätzen von FABRY über die Singularitäten von Potenzreihen und wird mit Methoden bewiesen, die zum Nachweis der FABRYschen Sätze herausgebildet worden sind. Der wesentliche Punkt ist dabei, meiner Ansicht nach, die Verwendung einer linearen Funktionaloperation, vgl. (15). Ich muß beim Beweis auf meine diesbezüglichen Untersuchungen³⁾ zurückgreifen, in deren Kenntnis man mühelos zum Satz II gelangt.

3. Indem ich Satz I als bekannt voraussetze, muß ich mich nur mit dem Fall befassen, in welchem unendlich viele Zeichenwechselstellen $u_1, u_2, u_3, \dots$ vorliegen. Ich setze (vorderhand!) voraus, daß

$$(7) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{n}{\log u_n} = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{W(x)}{\log x} = d$$

endlich ist. Dann ist, bei gegebenem $\varepsilon > 0$ für genügend großes n ,

$$(8) \quad \frac{1}{(\log u_n)^2} < \frac{(d + \varepsilon)^2}{n^2},$$

3) Math. Zeitschr., 29 (1929), 549—640. Es kommt nur Kapitel II, S. 571—610, in Betracht, u. zw. insbesondere die Nummern 20—25 und 36—40.

also das Produkt

$$(9) \quad \prod_{n=1}^{\infty} \left(1 - \frac{z^2}{(\log u_n)^2}\right) = F(z)$$

konvergent. Der Vergleich von (9) mit dem Produkt

$$\prod_{n=1}^{\infty} \left(1 + \frac{(d+\varepsilon)^2 |z|^2}{n^2}\right) = \frac{e^{\pi(d+\varepsilon)|z|} - e^{-\pi(d+\varepsilon)|z|}}{2\pi(d+\varepsilon)|z|}$$

ergibt wegen (8), daß für genügend großes $|z|$

$$(10) \quad |F(z)| < e^{\pi(d+\varepsilon)|z|}.$$

Ich setze

$$(11) \quad F(z) = a_0 + \frac{a_2 z^2}{2!} + \frac{a_4 z^4}{4!} + \dots,$$

$$(12) \quad f(z) = \frac{a_0}{z} + \frac{a_2}{z^3} + \frac{a_4}{z^5} + \dots.$$

Es folgt aus (10), daß die Reihe (12) außerhalb der Kreisfläche

$$(13) \quad |z| \leq \pi d$$

konvergiert⁴⁾, ferner daß es einen konvexen, in der abgeschlossenen Kreisfläche (13) enthaltenen Bereich $\mathfrak{Z}$ gibt, so beschaffen, daß $f(z)$ außerhalb von $\mathfrak{Z}$ regulär ist jedoch in jedem extremen Punkt von $\mathfrak{Z}$ singulär wird⁵⁾. Es ist übrigens, da die Koeffizienten $a_0, a_2, a_4, \dots$ reell sind, und $f(z)$ eine ungerade Funktion ist, $\mathfrak{Z}$ symmetrisch sowohl in bezug auf die reelle wie auf die imaginäre Achse und enthält den Nullpunkt. Man betrachte diejenige Stützgerade von $\mathfrak{Z}$, deren äußere Normale die positive reelle Achse ist. Auf dieser Stützgeraden liegt entweder ein extremer Punkt von $\mathfrak{Z}$ — dieser werde j genannt — oder es liegen darauf zwei extreme Punkte von $\mathfrak{Z}$ — dann werde derjenige unterhalb der reellen Achse j genannt. Wird $j = \kappa + i\lambda$ gesetzt (κ, λ reell), so ist

$$(14) \quad 0 \leq \kappa \leq \pi d, \quad -\pi d \leq \lambda \leq 0.$$

Wird unter $\Psi(s)$ irgend eine analytische Funktion verstanden, die in der Halbebene $\Re s > \Theta$ regulär ist, so sei

$$(15) \quad \Psi^*(s) = \frac{1}{2\pi i} \int \Psi(s-w) f(w) dw$$

4) A. a. O. ³⁾, S. 578, Satz I.

5) A. a. O. ³⁾, S. 585, Satz III, von dessen Beweis die Überlegung S. 588, unter 23a) zumeist in Betracht kommt. $\mathfrak{Z}$ ist jetzt, da die a_n reell sind, zugleich „Indikatordiagramm“ und konjugiertes „Diagramm“, $\mathfrak{Z} = \mathfrak{Z}$.

gesetzt. Die Integration in (15) ist in positivem Sinne entlang einer doppelpunktlosen geschlossenen Kurve erstreckt, die den Bereich $\mathfrak{J}$, also sämtliche Singularitäten von $f(w)$ umfaßt und sämtliche Singularitäten von $\Psi(s-w)$ außerhalb läßt; die Integrationskurve läßt sich also ohne Änderung des Wertes beliebig um $\mathfrak{J}$ zusammenschnüren, und hieraus geht hervor, daß $\Psi^*(s)$ durch (15) in der Halbebene

$$(16) \quad \Re s > \sigma + \kappa$$

erklärt und regulär ist⁶⁾.

Wird

$$\int_1^g \omega(u) u^{-s} du = \Phi_g(u)$$

gesetzt, so ist, gemäß der Definition (15),

$$\begin{aligned} \Phi_g^*(s) &= \frac{1}{2\pi i} \int f(w) \int_1^g \omega(u) u^{-s+w} du dw \\ &= \frac{1}{2\pi i} \int_1^g \omega(u) u^{-s} \int f(w) e^{w \log u} dw du \\ &= \int_1^g \omega(u) u^{-s} F(\log u) du, \end{aligned}$$

indem die Reihenfolge der beiden (eentlichen) Integrationen vertauscht wurde⁷⁾. Aus dem Umstand, daß in jedem abgeschlossenen Bereich im Inneren der Konvergenzhalbebene (sagen wir $\Re s > \alpha$) des Integrals (4)

$$\Phi(s) = \lim_{g \rightarrow \infty} \Phi_g(s)$$

gleichmäßig gilt, kann geschlossen werden⁸⁾, daß in einer gewissen Halbebene (nämlich für $\Re s > \alpha + \kappa$)

$$\Phi^*(s) = \lim_{g \rightarrow \infty} \Phi_g^*(s) = \lim_{g \rightarrow \infty} \int_1^g \omega(u) F(\log u) u^{-s} du$$

$$(17) \quad \Phi^*(s) = \int_1^{\infty} \omega(u) F(\log u) u^{-s} du.$$

Gemäß (3) und (9) ist nun

$$(18) \quad \omega(u) F(\log u) \leq 0 \quad \text{für } u > 1,$$

6) Vgl. a. a. O. ⁵⁾, S. 598, Nr. 36.

7) Ferner wurde die Formel (27) a. a. O. ⁵⁾, S. 580 benutzt.

8) A. a. O. S. 600, Satz VI.

und Satz I ergibt, daß $\Phi^*(s)$ entweder eine ganze Funktion ist oder einen singulären Punkt mit maximaler Abscisse auf der reellen Achse besitzt. Es fragt sich nur, wie sich dies damit verträgt, was wir sonst über die Singularitäten von $\Phi^*(s)$ wissen.

4. Nach Voraussetzung sind alle im Streifen $\Theta - b < \Re s \leq \Theta$ gelegenen singulären Stellen von $\Phi(s)$ Pole; abgesehen von den etwaigen reellen, sind sie paarweise symmetrisch zur reellen Achse gelegen und haben keinen Häufungspunkt im Endlichen. Bezeichnen wir diese Pole mit $c_1, c_2, c_3, \dots$ (Die c_n seien nach wachsendem Absolutwert der Ordinaten geordnet, diejenigen mit gleichem Absolutwert der Ordinate nach wachsenden Abscissen, und von zwei spiegelbildlich zur reellen Achse gelegenen gehe der Pol mit positivem Imaginärteil voraus.) Der Hauptteil von $\Phi(s)$ in dem Pol $c_m = c$ sei

$$(19) \quad \sum_{k=0}^l \frac{(-1)^k k! b_k}{(s-c)^{k+1}} = X_m(s) = X(s),$$

wobei $b_l \neq 0$, sodaß c ein Pol $(l+1)$ -ter Ordnung ($l \geq 0$) und

$$(20) \quad \Psi(s) = \Phi(s) - X(s)$$

im Punkte c regulär ist. Gemäß (19) findet man⁹⁾

$$(21) \quad b_0 f(s-c) + b_1 f'(s-c) + \dots + b_l f^{(l)}(s-c) = X^*(s).$$

Hilfssatz¹⁰⁾: Die Funktion $X^*(s)$ ist regulär außerhalb des konvexen Bereiches $c + \Im$, hingegen ist jeder extreme Punkt von $c + \Im$, insbesondere $c + j$, ein singulärer Punkt von $X^*(s)$.

Ich habe bloß zu zeigen, daß $f(s-c)$ und $X^*(s)$ dieselben singulären Punkte im Endlichen besitzen. Es ist klar, daß wo $f(s-c)$ regulär, dort auch $X^*(s)$ regulär ist. Faßt man (21) als eine lineare Differentialgleichung für $f(s-c)$ mit gegebener rechter Seite $X^*(s)$ auf, so zeigt entweder der Existenzsatz, oder noch besser die geläufige Formel, die $f(s-c)$ durch $X^*(s)$ und durch die Integrale der zugehörigen homogenen Gleichung (welche konstante Koeffizienten hat) ausdrückt, daß wo im Endlichen $X^*(s)$ regulär, dort auch $f(s-c)$ regulär ist.

Die Funktion (20) ist in der Halbebene $\Re s > \Theta - b$ regulär, abgesehen von Polen, die in den Punkten $c_1, c_2, \dots, c_{m-1}, c_{m+1}, \dots$ liegen. Hieraus kann man schließen¹¹⁾: Werden aus der Halbebene

9) Vgl. a. a. O. ⁸⁾, S. 604, Beispiel d).

10) Will man bloß (2) beweisen, so kommt nur der selbstverständliche Fall $l = 0$ dieses Hilfssatzes in Frage, da die Pole der Funktion (6) sämtlich einfach sind.

11) A. a. O. S. 598, Satz V.

$$\Re s > \Theta - b + \alpha$$

die kongruenten und gleichgelegenen Bereiche

$$c_1 + \mathfrak{F}, c_2 + \mathfrak{F}, \dots c_{m-1} + \mathfrak{F}, c_{m+1} + \mathfrak{F}, \dots$$

herausgeschnitten, so ist in demjenigen übriggebliebenen Teil, der mit $+\infty$ zusammenhängt, $\Psi^*(s)$ regulär. Wir wollen hieraus auf die singulären Punkte von

$$(22) \quad \Phi^*(s) = \Psi^*(s) + X^*(s)$$

schließen. Alle drei Funktionen in (22) sind sicherlich in der Halbebene (16) regulär. Wir haben zweierlei zu untersuchen: Erstens, ob $\Phi^*(s)$ auch in dem reellen Grenzpunkt $\Theta + \alpha$ der Halbebene (16) regulär ist (um Satz I und (18) anwenden zu können) und zweitens, ob $\Psi(s)$ im Punkte $c + j$ (der für $X^*(s)$, wie wir aus dem Hilfssatz wissen, singulär ist) regulär bleibt?

a) Im Falle $\gamma = 0$ ist die Behauptung (5a) inhaltslos. Wir haben uns bloß mit dem Fall $\gamma > 0$ zu befassen, in welchem $\Theta + i\gamma = c$ ein Pol von $\Phi(s)$ ist, und zwar von allen denjenigen Polen von $\Phi(s)$, die auf der oberen Hälfte der Geraden $\Re s = \Theta$ liegen, der der reellen Achse nächstgelegene, und wir haben zu entscheiden, ob

$$(?) \quad \pi d < \gamma$$

möglich ist. (Es ist d durch (7) definiert).

Wird (?) angenommen, so ist $\Phi^*(s)$ in $\Theta + \alpha$ regulär. Denn der Punkt $\Theta + \alpha$ ist von keinem Bereich $c_m + \mathfrak{F}$ mit $\Re c_m < \Theta$ überdeckt, unter der Annahme von (?) auch vom Bereich $c + \mathfrak{F}$ nicht, also umsoweniger von einem $c_n + \mathfrak{F}$, $n \neq m$ mit $\Re c_n = \Theta$, da doch diese c_n der reellen Achse nicht näher liegen als c .

Unter der Annahme (?) hat der Bereich $c + \mathfrak{F}$ mit $c + \mathfrak{F}$ keinen Punkt gemeinsam. Wenn aber der Punkt $c + j$ von $c + \mathfrak{F}$ nicht bedeckt wird, so wird er offenbar auch von keinem anderen Bereich $c_n + \mathfrak{F}$ mit $n \neq m$ bedeckt, ist also ein regulärer Punkt für $\Psi^*(s)$. Er ist aber singulärer Punkt von $X^*(s)$, und daher, wegen (22), auch von $\Phi^*(s)$.

Zusammengefaßt ist, unter der Annahme (?), $\Phi^*(s)$ regulär in der Halbebene (16), regulär in dem reellen Grenzpunkt dieser Halbebene, aber nicht regulär auf der ganzen Grenzgeraden davon (nämlich in $c + j = \Theta + \alpha + i(\gamma + \lambda)$ nicht). Dies ist, gemäß Satz I, mit (17), (18) unvereinbar, und es bleibt uns nichts übrig als (?) zu verneinen, also (5a) zuzugeben.

b) Im Falle, daß $\Phi(s)$ auf der Geraden $\Re s = \Theta$ regulär, also $\Re c_n < \Theta$ für $n = 1, 2, 3, \dots$ ist, steht der Ausgangspunkt unserer ganzen Rechnung in Frage, nämlich ob

(??) d endlich.

In diesem Falle hat offenbar kein Bereich $c_n + \Im$ Punkte mit der Geraden $\Re s = \Theta + \kappa$ gemeinsam, und so ist insbesondere der reelle Punkt davon, $\Theta + \kappa$ für $\Phi^*(s)$ regulär.

Andererseits ist

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \Re c_n = \Theta, \quad \lim_{n \rightarrow \infty} |\Im c_n| = \infty$$

und so kann man¹²⁾ zu einem beliebig gegebenen ε , $\varepsilon < 0$, Indices m finden, so daß

$$(23) \quad \Re c_m > \Re c_1, \Re c_m > \Re c_2, \dots, \Re c_m > \Re c_{m-1}$$

$$\Re c_m > \Theta - \varepsilon,$$

$$(24) \quad \pi d < |\Im c_m| = |\Im c_{m+1}| < |\Im c_{m+2}|.$$

Es sei $c_m = c$ (und folglich $c_{m+1} = \bar{c}$). Die Bereiche $c + \Im$ und $\bar{c} + \Im$ haben keinen Punkt gemeinsam, wegen (24), der Punkt $c + j$ wird von keinem $c_n + \Im$ mit $n \neq m$ bedeckt (nicht für $n < m$ wegen (23), und nicht für $n > m$, wegen (24)). $\Psi^*(s)$ ist somit in $c + j$ regulär, also, vgl. (22), $\Phi^*(s)$ dort singulär.

Zusammengefaßt: Es hat $\Phi^*(s)$ singuläre Punkte in beliebiger Nähe der Geraden $\Re s = \Theta + \kappa$, keine darauf oder rechts davon. Dies ist unverträglich mit Satz I, (17) und (18); daher ist (??) zu verneinen und (5b) zu bejahen.

5. Es folgen noch einige Bemerkungen zum Satz II, die ich aber nicht ins Einzelne ausführen will.

a) In der Ungleichung (5a) kann, für geeignete Funktionen $\Phi(s)$, das Gleichheitszeichen erreicht werden. Ein einfaches Beispiel ist

$$\Gamma(s - i\gamma) \zeta(s - i\gamma) + \Gamma(s + i\gamma) \zeta(s + i\gamma) = \left(\int_0^1 + \int_1^\infty \right) \frac{2 \cos(\gamma \log u)}{u(e^{\frac{1}{u}} - 1)} u^{-s} du$$

mit $\gamma > 0$; das Integral $\int_0^1$ stellt eine ganze Funktion dar. Ebenfalls leicht sind Beispiele zu bilden, für welche das Gleichheitszeichen in (5a) nicht erreicht wird.

12) Es ist neben einer geläufigen Überlegung (Vgl. z. B. G. PÓLYA und G. SZEGÖ, Aufgaben und Lehrsätze, (Springer, 1925), Bd. I, S. 18, Nr. 107) noch die eingangs dieser Nr. 4 besprochene Anordnung der c_n zu berücksichtigen.

b) Man kann aus Satz II außer (2) noch andere Beziehungen zwischen dem Verhalten von zahlentheoretischen Funktionen und der Konfiguration der Nullstellen der ξ -Funktion oder verwandter Funktionen gewinnen, indem man Satz II, ganz wie auf (6), noch auf andere ähnlich gebaute Integrale anwendet. Ein naheliegendes Beispiel ist

$$\frac{1}{s\xi(s)} = \int_1^{\infty} M(u) u^{-1-s} du.$$

Um jedoch die Anzahl der Zeichenwechsel des Restgliedes in anderen Formen des Primzahlsatzes abzuschätzen, scheint eine unmittelbare Anwendung des Satzes II noch nicht zu genügen.

c) Auf mehr oder weniger naheliegende Erweiterungen und Analogien des Satzes II soll auf dieser Stelle nicht eingegangen werden, abgesehen von einer Ausnahme: Es sei hier der einfachste analoge Satz, nämlich der über Potenzreihen, mit Hinzufügung einer zweiten Ungleichung, ohne Beweis ausgesprochen werden:

Es soll die Potenzreihe

$$c_0 + c_1 z + c_2 z^2 + \dots + c_n z^n + \dots$$

mit reellen Koeffizienten $c_0, c_1, c_2, \dots$ im Einheitskreise konvergieren, auf dessen Rand außer Polen keine Singularitäten besitzen, und zwar sollen $e^{i\gamma_1}, e^{i\gamma_2}, \dots, e^{i\gamma_l}$ alle auf der abgeschlossenen oberen Halbkreisbogen liegenden Pole sein,

$$0 \leq \gamma_1 < \gamma_2 < \dots < \gamma_l \leq \pi.$$

Bezeichnet V_n die Anzahl der Zeichenwechsel unter den $n+1$ ersten Koeffizienten

$$c_0, c_1, c_2, \dots, c_n,$$

so ist

$$\frac{\gamma_1}{\pi} \leq \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{V_n}{n} \leq \frac{\gamma_l}{\pi}.$$

Der Fall $l = 1$, also $\gamma_l = \gamma_1$ ergibt die eine Hälfte eines von J. KÖNIG herrührenden Satzes¹³⁾, der mir die Anregung zur vorliegenden Untersuchung gab.

13) J. KÖNIG, Math. Annalen, 9 (1876), 530—540, auch a. a. O.¹²⁾, S. 131, Nr. 245.

Über ein vermeintliches Stabilitätskriterium.

Von

Oskar Perron, München.

Vorgelegt in der Sitzung vom 7. Februar 1930.

In den Comptes rendus der Pariser Akademie, Band 189, (Jahr 1929) Seite 967, hat Herr GOURSAT eine nachgelassene Note von FATOU veröffentlicht (Sur un critère de stabilité), die sich mit der Differentialgleichung

$$(1) \quad \frac{d^2 x}{dt^2} + \Phi(t)x = 0$$

beschäftigt, wo $\Phi(t)$ eine für alle reellen t stetige reelle Funktion ist, die zwischen positiven Schranken

$$(2) \quad a^2 \leq \Phi(t) \leq b^2$$

bleibt. Darin wird behauptet und zu beweisen versucht, daß die Integrale der Differentialgleichung sowie ihre Ableitungen beschränkt sind. Leider ist dieser Satz nicht richtig, so daß auch die Folgerungen, die FATOU daran knüpft, bis auf weiteres als unbewiesen gelten müssen. FATOUS Beweis ist nur eine kurze nicht recht verständliche Skizze, so daß sich schwer genau sagen läßt, an welcher Stelle ihm der Fehler unterlaufen ist. Daß aber der Satz tatsächlich falsch ist, ergibt sich aus dem nachstehenden Gegenbeispiel.

Wir betrachten, unter c eine positive Konstante verstehend, die Funktion

$$(3) \quad f(t) = \sin t [c + (t - \sin t \cos t)^2].$$

Durch Differentiation ergibt sich

$$(4) \quad f'(t) = \cos t [c + (t - \sin t \cos t)^2] + 4 \sin^3 t (t - \sin t \cos t),$$

$$(5) \quad f''(t) = -\sin t [c + (t - \sin t \cos t)^2] + 16 \sin^2 t \cos t (t - \sin t \cos t) + 8 \sin^5 t.$$

Setzt man daher

$$(6) \quad \Phi(t) = 1 - \frac{16 \sin t \cos t (t - \sin t \cos t)}{c + (t - \sin t \cos t)^2} - \frac{8 \sin^4 t}{c + (t - \sin t \cos t)^2},$$

so ist

$$(7) \quad f''(t) + \Phi(t)f(t) = 0;$$

also ist $x = f(t)$ ein Integral der Differentialgleichung (1). Die Funktion $\Phi(t)$ liegt, wenn man etwa $c > 16^2$ wählt, stets zwischen $\frac{1}{4}$ und 2, erfüllt also die Forderung (2); sie nähert sich für $t \rightarrow \pm \infty$ sogar dem festen Grenzwert 1. Trotzdem ist das Integral $x = f(t)$, wie man aus (3) unmittelbar ersieht, nicht beschränkt. Auch die Ableitung $x' = f'(t)$ ist nach (4) offenbar nicht beschränkt.

Berichtigung

zu meiner Note „Über die PICARD-LANDAUSCHEN Sätze“
im Jahrgang 1929 dieser Nachrichten.

Von OSKAR PERRON, München.

Vorgelegt in der Sitzung vom 7. Februar 1930.

In § 3 beruht die Formel (11) auf einem Trugschluß, wodurch dieser Paragraph (Beweis des zweiten PICARDSCHEN Satzes) hinfällig wird. Meine Beweise des ersten PICARDSCHEN und des LANDAUSCHEN Satzes werden dadurch nicht berührt.

Ein Satz über mittlere Konvergenz.

Von

F. Rellich in Göttingen.

Vorgelegt von R. COURANT in der Sitzung am 24. Januar 1930.

§ 1. Ein Satz über mittlere Konvergenz.

Gegeben sei eine unendliche Menge $\mathfrak{M}$ von (verschiedenen) Funktionen $u(x, y)$, die alle im Innern eines Bereiches G der x, y -Ebene stetig und stetig nach x und y differenzierbar seien; der Rand von G bestehe aus endlich vielen geschlossenen Kurven mit stückweise stetiger Tangente und besitze keine Spitzen. Für alle Funktionen von $\mathfrak{M}$ mögen die Integrale

$$\iint_G u^2 dx dy, \iint_G u_x^2 dx dy, \iint_G u_y^2 dx dy$$

existieren und es möge mit demselben festen C für alle Funktionen der Menge

$$\iint_G u^3 dx dy < C, \iint_G u_x^2 dx dy < C, \iint_G u_y^2 dx dy < C$$

sein. Dann läßt sich aus der vorgelegten Menge eine unendliche Folge $u_n(x, y)$ ($n = 1, 2, \dots$) herausgreifen, die im Mittel konvergiert, d. h. für die

$$\lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ m \rightarrow \infty}} \iint_G (u_n - u_m)^2 dx dy = 0$$

ist.

Den Beweis dieses Satzes kann man mit Hilfe der Vollständigkeitsrelation der trigonometrischen Funktionen erbringen, indem man ihn zunächst für ein beliebiges achsenparalleles Quadrat führt und dann den zugrundegelegten Bereich G durch einen aus endlich vielen Quadraten bestehenden Bereich approximiert. Im folgenden teile ich jedoch einen Beweis ohne das genannte Hilfsmittel mit, der nur elementare Integralabschätzungen benutzt¹⁾.

1) Die Anregung zur vorliegenden Fassung des folgenden Beweises verdanke ich Herrn K. FRIEDRICHS.

Dazu teilen wir das Gebiet G in endlich viele, etwa N , Gebiete G_v mit dem Flächeninhalt g_v ein, die sich nicht überdecken und deren genaue Gestalt unten angegeben wird. Zu jeder Funktion u bilden wir die Funktion $\bar{u}$, die in G_v durch

$$(1) \quad \bar{u} = u^{(v)} = \frac{1}{g_v} \iint_{G_v} u \, dx \, dy$$

gegeben ist; u ist also in G eine stückweise konstante Funktion.

Unser Satz ist offenbar bewiesen, sobald gezeigt ist:

1) Es gibt in der vorgelegten Funktionenmenge eine unendliche Folge von Funktionen $u_1(x, y)$, $u_2(x, y)$, ... derart, daß für alle $N = 1, 2, \dots$

$$(2) \quad \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ m \rightarrow \infty}} \iint_G (\bar{u}_n(x, y) - \bar{u}_m(x, y))^2 \, dx \, dy = 0$$

ist;

2) Für alle Funktionen u und v der Menge kann bei beliebig kleinem $\varepsilon > 0$

$$(3) \quad \left| \iint_G [(u - v)^2 - (\bar{u} - \bar{v})^2] \, dx \, dy \right| < \varepsilon$$

gemacht werden, indem man unabhängig von u und v , die Zahl $N = N(\varepsilon)$ genügend groß wählt. (Man beachte, daß $\bar{u}$ und $\bar{v}$ von N abhängen).

Der erste Teil dieser Behauptung folgt so: Es ist nach (1) für jede unendliche Folge $u_n(xy)$ von Funktionen aus der vorgelegten Menge

$$\iint_G [\bar{u}_n(x, y) - \bar{u}_m(x, y)]^2 \, dx \, dy = \sum_{v=1}^N (\sqrt{g_v} u_n^{(v)} - \sqrt{g_v} u_m^{(v)})^2$$

mit

$$|\sqrt{g_v} u_n^{(v)}| \leq \sqrt{g_v} \sqrt{\frac{1}{g_v} \iint_{G_v} u_n^2 \, dx \, dy} \leq \sqrt{C}.$$

Nach dem WEIERSTRASS'schen Häufungsstellensatz gibt es eine Teilfolge der $u_n(x, y)$ — wir bezeichnen diese Teilfolge wieder mit $u_n(x, y)$ — sodaß die N Folgen $\sqrt{g_1} u_n^{(1)}$, $\sqrt{g_2} u_n^{(2)}$, ... $\sqrt{g_N} u_n^{(N)}$ ($n = 1, 2, \dots$) konvergieren, daß also

$$(2a) \quad \lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ m \rightarrow \infty}} \sum_{v=1}^N (\sqrt{g_v} u_n^{(v)} - \sqrt{g_v} u_m^{(v)})^2 = 0$$

gilt. Denkt man sich diese Konstruktion für $N = 1, 2, \dots$ usw. durchgeführt und sorgt dafür, daß von den so entstehenden Teil-

folgen die folgende immer ganz in der vorhergehenden enthalten ist, so liefert die Diagonalfolge dieses Schemas in der üblichen Weise eine Funktionenfolge, für die (2a) mit jedem N erfüllt ist. Damit ist der erste Teil der Behauptung, nämlich die Gleichung (2), bewiesen.

Um den zweiten Teil zu zeigen, setzen wir zur Abkürzung

$$(4) \quad u - v = w, \quad \bar{u} - \bar{v} = \bar{w}$$

und erhalten für die linke Seite von (3)

$$\begin{aligned} \left| \iint_G (w^2 - \bar{w}^2) dx dy \right| &\leq \iint_G |w + \bar{w}| \cdot |w - \bar{w}| dx dy \\ (5) \quad &\leq \sqrt{\iint_G (w + \bar{w})^2 dx dy} \cdot \sqrt{\iint_G (w - \bar{w})^2 dx dy}. \end{aligned}$$

Nun ist

$$\iint_G (w + \bar{w})^2 dx dy \leq 2 \iint_G w^2 dx dy + 2 \iint_G \bar{w}^2 dx dy,$$

also nach (4)

$$\iint_G (w + \bar{w})^2 dx dy \leq 16 C.$$

Wir sind also fertig, sobald gezeigt ist, daß man

$$\iint_G (w - \bar{w})^2 dx dy = \sum_{v=1}^N \iint_{G_v} (w - w^{(v)})^2 dx dy$$

für alle in Betracht kommenden Funktionen w gleichzeitig dadurch beliebig klein machen kann, daß man N hinreichend groß wählt.

Dies liefert aber die sogleich näher erörterte Ungleichung

$$(6) \quad \iint_{G_v} (w - \bar{w})^2 dx dy \leq c_N \iint_{G_v} (w_x^2 + w_y^2) dx dy$$

in der c_N eine Konstante bedeutet, die unabhängig von der Funktion w dadurch beliebig klein gemacht werden kann, daß man N hinreichend groß wählt. Auf Grund dieser Ungleichung ist dann

$$\iint_G (w - \bar{w})^2 dx dy \leq c_N \iint_G (w_x^2 + w_y^2) dx dy$$

und wegen

$$\iint_G (w_x^2 + w_y^2) dx dy \leq 2 \iint_G (u_x^2 + v_x^2 + u_y^2 + v_y^2) dx dy \leq 8 C$$

auch

$$\iint_G (w - \bar{w})^2 dx dy \leq c_N \cdot 8 C,$$

womit alles bewiesen ist.

Die Ungleichung (6) läßt sich nun nach K. FRIEDRICHS²⁾ für spezielle Gebiete G_v durch einfache Integralabschätzungen beweisen. Dabei wählen wir für G_v erstens Gebiete, die begrenzt werden von einer zur x -Achse parallelen Strecke der Länge k_v , von zwei auf ihr senkrechten Geraden und von einer stückweise stetig differenzierbaren Kurve $y = y(x)$ die von der Grundlinie höchstens den Abstand h_v und mindestens den Abstand k_v hat; zweitens rechtwinkelige „Dreiecke“ deren Katheten aus achsenparallelen Geradenstücken bestehen, die höchstens die Längen h_v haben, und deren „Hypothenusen“ aus stetig differenzierbaren Kurvenstücken bestehen, die eine eindeutige Projektion auf beide Katheten besitzen. Außerdem wählen wir für G_v Gebiete, die aus den genannten durch Drehung um einen beliebigen Winkel hervorgehen. Wir denken uns nun das Gebiet G in endlich viele solcher Gebiete G_v zerlegt³⁾, wobei wir noch verlangen, daß die h_v und k_v ($v = 1, 2, \dots, N$) gleichmäßig in v unter einer Schranke liegen, die bei $N \rightarrow \infty$ gegen 0 geht; wir verlangen außerdem, daß mit einer festen, nur vom Gebiet G abhängenden Zahl a für alle v die Ungleichungen $h_v \leq a k_v$ gelten sollen.

Für jedes Gebiet G_v läßt sich nun wegen $\iint_{G_v} (w - w) dx dy = 0$ die zitierte Ungleichung anwenden und zwar liefert der FRIEDRICHSSche Beweis unmittelbar

$$\iint_{G_v} (w - \bar{w})^2 dx dy \leq b \cdot h_v^2 \iint_{G_v} (w_x^2 + w_y^2) dx dy,$$

wo b eine feste, nur vom Gebiet G abhängende Zahl bedeutet. Ist

$$h_N = \max_{v=1,2,\dots,N} h_v,$$

so hat offenbar $b \cdot h_N^2$ die für die Konstante c_N in (6) geforderten Eigenschaften. Damit ist der Beweis des eingangs behaupteten Satzes vollständig zu Ende geführt.

Es sei bemerkt, daß sich dieser Satz samt dem vorgetragenen Beweis unmittelbar auf den Fall von mehr als zwei Variablen überträgt.

2) K. FRIEDRICHS: „Die Randwert- und Eigenwertprobleme . . .“ Math. Ann. 98 insb. S. 230–232. (Die rechten Seiten der zweiten Formelzeile auf S. 231 und der ersten Formelzeile auf S. 232 sind mit einem Faktor L zu multiplizieren).

3) Es ist leicht zu sehen, daß diese Zerlegung immer möglich ist.

§ 2. Anwendungen.

1) Die beiden bekannten Sätze von der endlichen Vielfachheit und dem unendlichen Anwachsen der Eigenwerte eines linearen selbstadjungierten Eigenwertproblems ergeben sich unmittelbar aus dem Satz des § 1. Ich zeige das an der Differentialgleichung $u_{xx} + u_{yy} + \lambda u = 0$ und habe offenbar folgendes nachzuweisen: Gegeben sei eine unendliche Folge von linear unabhängigen Funktionen $u^{(n)}(x, y)$ und zugehörigen Konstanten λ_n mit den Eigenschaften: 1) $u^{(n)}(x, y)$ ist im abgeschlossenen Bereich G stetig, im Innern von G zweimal stetig differenzierbar und genügt dort der Differentialgleichung

$$(7) \quad u_{xx}^{(n)} + u_{yy}^{(n)} + \lambda_n u^{(n)} = 0.$$

2) $u^{(n)}(x, y)$ verschwindet auf dem Rand von G .

$$3) \iint_G [(u_x^{(n)})^2 + (u_y^{(n)})^2] dx dy \text{ existiert.}$$

$$4) \iint_G (u^{(n)})^2 dx dy = 1.$$

Dann kann es keine Schranke C geben, mit der für alle n die Ungleichung $|\lambda_n| < C$ gelten würde.

Wäre nämlich $|\lambda_n| < C$, so wäre wegen

$$\iint_G [(u_x^{(n)})^2 + (u_y^{(n)})^2] dx dy = \lambda_n$$

(die GREENSCHE Umformung, durch die man diese Formel aus (7) erhält, ist nach unseren Voraussetzungen über die Funktionen $u^{(n)}(xy)$ erlaubt) auch

$$\iint_G (u_x^{(n)})^2 dx dy < C, \quad \iint_G (u_y^{(n)})^2 dx dy < C;$$

es würde also nach § 1 für eine Teilfolge

$$\lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ m \rightarrow \infty}} \iint_G (u^{(n)} - u^{(m)})^2 dx dy = 0$$

gelten. Das ist aber unmöglich, da man annehmen darf, daß die Funktionen aufeinander orthogonal stehen, woraus wegen ihrer Normierung für $n \neq m$

$$\iint_G (u^{(n)} - u^{(m)})^2 dx dy = 2$$

folgt.

Mit derselben Überlegung läßt sich der bekannte Satz zeigen,

wonach die allgemeine (auch nicht selbstadjungierte) homogene elliptische Differentialgleichung nur endlich viele, linear unabhängige, am Rande verschwindende Lösungen besitzen kann.

2) Als weitere Anwendung ergibt sich unmittelbar die bekannte Tatsache, daß sich aus jeder Minimalfolge eines Minimumproblems, welches auf ein Eigenwertproblem der eben genannten Art führt, eine Teilfolge herausgreifen läßt, die im Mittel konvergiert. In der Tat folgt z. B. bei dem Problem

$$\iint_G (u_x^2 + u_y^2) dx dy = \text{Min}, \quad \iint_G u^2 dx dy = 1$$

$$u = 0 \text{ am Rand von } G,$$

daß für jede Minimalfolge $u^{(n)}(x, y)$ ($n = 1, 2, \dots$)

$$\iint_G (u_x^{(n)})^2 dx dy, \quad \iint_G (u_y^{(n)})^2 dx dy$$

und natürlich auch

$$\iint_G (u^{(n)})^2 dx dy$$

unabhängig von n beschränkt ist, woraus unser Satz sofort die Behauptung liefert.

(Aus dem Allgemeinen Chemischen Universitäts-Laboratorium
in Göttingen.)

Einige weitere Erfahrungen über das bestrahlte Ergosterin.

Von

A. Windaus.

Vorgelegt in der Sitzung am 21. Februar 1930.

An der vorliegenden Untersuchung haben sich die Herren Dr. K. WESTPHAL (K. W.), Dr. F. v. WERDER (W.), Dr. W. BERGMANN (W. B.), Dr. E. AUHAGEN (A.), Dr. F. BOCK sowie Fräulein cand. chem. G. STEIN (G. S.), Fräulein cand. chem. I. GAEDE (I. G.) und Herr cand. chem. WEIDLICH beteiligt¹⁾. Die Messung der Absorptionsspektren hat Herr Dr. SMAKULA im I. Physikalischen Institut, Göttingen, vorgenommen. Die physiologischen Untersuchungen sind in gemeinschaftlicher Arbeit von den wissenschaftlichen Laboratorien der Chemischen Fabrik E. MERCK-Darmstadt und der I. G. Farbenindustrie, Werk Elberfeld, sowie von der Biochemischen Abteilung des Allgemeinen Chemischen Laboratoriums Göttingen durchgeführt worden. Herr Dr. F. HOLTZ und Fräulein E. SCHREIBER werden über die Einzelheiten der physiologischen Prüfungen, deren Ergebnisse ich hier verwende, in einer ausführlichen Veröffentlichung selbst berichten. Ich danke allen, die an der vorliegenden Untersuchung mitgearbeitet haben, herzlich für ihre Unterstützung.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die unsere Vitamin-Arbeiten in großzügiger Weise fördert, spreche ich ebenfalls meinen Dank aus.

Seit unserer letzten Veröffentlichung²⁾ über die Bestrahlung des Ergosterins haben wir uns bemüht, unsere früheren Ergebnisse nachzuprüfen und zu erweitern. Wir beschreiben im Abschnitt A

1) Die in Klammern gesetzten Buchstaben werden zur Bezeichnung von Präparaten verwendet, die von den betreffenden Untersuchern dargestellt worden sind.

2) Nachrichten d. Ges. d. Wissenschaften, Math.-phys. Kl. 1929, S. 45.

die Darstellung der Bestrahlungsprodukte, im Abschnitt B ihr chemisches Verhalten und im Abschnitt C die Untersuchung von Überbestrahlungsprodukten.

A. Über die Darstellung von D-Vitaminpräparaten.

Durch Verbesserung unserer Apparaturen ist es uns gelungen, den Sauerstoff während der Bestrahlung und der Aufarbeitung vollständig auszuschließen und so beinahe regelmäßig ergosterinfreie Reaktionsprodukte zu erhalten, die auf die Formel $C_{27}H_{42}O$ passende Analysenwerte liefern. Wir haben an solchen Präparaten erneut nachgewiesen, daß sie genau wie das Ergosterin eine Hydroxylgruppe und drei Doppelbindungen enthalten.

I. Mit Magnesiumfunken dargestellte Bestrahlungsprodukte.

Im Absorptionsgebiet des Ergosterins hat der Magnesiumfunken Emissionen bei 310—307 $m\mu$, bei 294—292 $m\mu$, bei 285 $m\mu$ und bei 280—278 $m\mu$; die größte Intensität liegt im Gebiet von 280—278 $m\mu$. Die Bestrahlung erfolgt also mit Licht, das langwelliger ist als 277 $m\mu$; das Licht über 295 $m\mu$ ist zum Unterschied vom Quecksilberbogenlicht verhältnismäßig schwach.

Bei der Darstellung der Bestrahlungsprodukte wurde so verfahren, daß das Ergosterin in 200 ccm luftfreiem Äther oder Benzol gelöst und die Lösung in der Quarzwalze so lange zum Sieden erhitzt wurde, bis etwa 75 ccm abdestilliert waren; dann wurde die Quarzwalze sofort zugeschmolzen, in Drehung versetzt und mit Magnesiumfunkenlicht bestrahlt. Nach Beendigung der Bestrahlung wurde an einer Probe der Grad der Umwandlung nach dem Digitoninverfahren ermittelt. Die Hauptmenge der Lösung wurde unter vollkommenem Abschluß von Luft im Vakuum eingedampft, der Rückstand wurde in siedendem 90%igem Alkohol gelöst und das Ergosterin durch Abkühlen auf 0° zum Auskristallisieren gebracht. Das ausgefallene Ergosterin wurde durch Umkristallisieren aus 90%igem Alkohol von anhaftenden Bestrahlungsprodukten befreit; das in der ersten und zweiten Mutterlauge noch befindliche Ergosterin wurde durch eine alkoholische Digitonin-Lösung ausgefällt; das Filtrat des Digitonids haben wir nach Zusatz von luftfreiem Wasser mehrere Male mit Petroläther ausgeschüttelt und den gewaschenen und getrockneten Petrolätherauszug eingedunstet. Er stellt das „Rohvitamin“ dar und ist ein Öl, das nur, wenn die Luft während der Aufarbeitung sorg-

fältig ausgeschlossen war, auf die Formel $C_{27}H_{42}O$ passende Analysenzahlen gibt. Seit einiger Zeit haben wir nur noch Bestrahlungsprodukte weiter untersucht, die richtige Analysenzahlen geliefert hatten. An unserem ergosterinfreien Material ermitteln wir außer der analytischen Zusammensetzung, die optische Drehung und das Absorptionsspektrum, dann legen wir die antirachitische Grenzdosis an der Ratte und die toxische Grenzdosis an der Maus nach SCHEUNERT und SCHIEBLICH¹⁾ fest.

Unsere neuen Versuche sind in der Tabelle I zusammengestellt. Wir teilen die Präparate ein in Kurzbestrahlungsprodukte, Mittelbestrahlungsprodukte, Langbestrahlungsprodukte und Überbestrahlungsprodukte.

Als Kurzbestrahlungsprodukte bezeichnen wir Präparate, bei deren Darstellung weniger als 25 % des verwendeten Ergosterins umgewandelt worden sind. Bei sehr geringer Umwandlung ist es schwierig, Bestrahlungsprodukte von richtiger analytischer Zusammensetzung zu erhalten; denn in der mit Digitonin nicht fällbaren, nur kleinen Fraktion sammeln sich Spuren von Verunreinigungen des verwendeten Ergosterins an, so wie vor allem geringe Mengen von Oxydationsprodukten, deren Bildung sich bei der Bestrahlung des Sterins und bei der Aufarbeitung der Bestrahlungsprodukte trotz aller Sorgfalt nicht hat vermeiden lassen; diese Verunreinigungen haben bei etwa 5 % Umwandlung stets das analytische Resultat beeinflußt. Wir wollen darum von solchen sehr kurz bestrahlten Präparaten, die zwar trotz falscher analytischer Zusammensetzung meist gut wirksam waren (0.04 %), nicht berichten und beschränken uns auf die Mitteilung unserer Versuche über das Präparat W. B. 42.

Bemerkenswert ist es, daß dieses Kurzbestrahlungsprodukt, im Vakuum eingeschmolzen und im Dunkeln aufgehoben, sich nicht unverändert hielt. Die Drehung stieg für $[\alpha]_D$ von $+2^\circ$ auf $+20^\circ$ und die Absorption verschob sich in das langwellige Gebiet; dabei stieg der Absorptionskoeffizient für 280 m μ von 1.35 auf 2.15. Siehe Schaubild 1.

Wir haben dasselbe auch an anderen Kurzbestrahlungsprodukten, wenn sie ohne Lösungsmittel im Vakuum aufgehoben wurden, beobachtet, z. B. an K. W. 40, das hier nicht beschrieben werden soll.

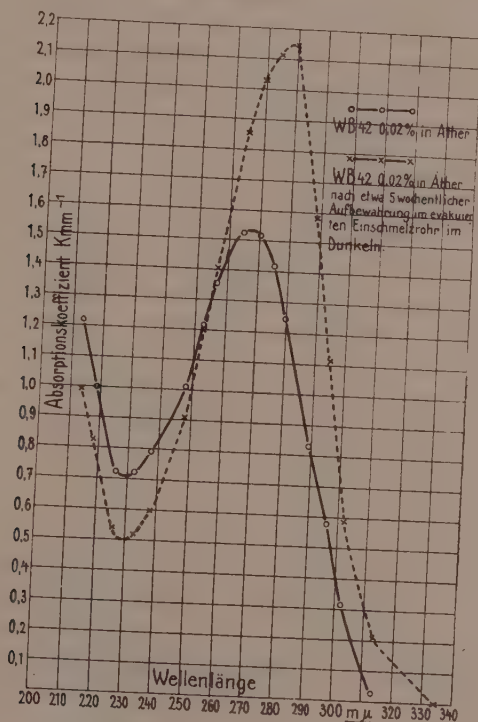
Ob diese Änderung, die wir als Alterung bezeichnen, langsam auch in einer Lösung des Vitamins vor sich geht, ist noch

1) Biochem. Ztsch. Bd. 209, S. 290 [1929].

nicht entschieden. Beim Erhitzen einer verdünnten Lösung des „Vitamins“ auf 200° erfolgt rasch eine Umwandlung, die der hier beschriebenen sehr ähnlich ist. (S. Abschnitt B II.)

An dem gealterten Präparat W. B. 42 b haben wir nachgewiesen, daß seine antirachitische Wirkung geringer war als die des frischen Präparats W. B. 42.

Schaubild 1.



Als Mittelbestrahlungsprodukte bezeichnen wir Präparate, bei deren Darstellung etwa 50 % des Ergosterins umgewandelt worden sind. Hierzu gehören die Präparate K. W. 48, W. B. 22, W. 62 und W. 63.

Als Langbestrahlungsprodukte bezeichnen wir antirachitisch noch zu 1 % wirksame Präparate, bei deren Darstellung mehr als 75 % des Ergosterins umgewandelt worden sind. Hierher gehören u. a. die Präparate A 39, A 55, A 52, A 57, W. B. 20, K. W. 52, W. B. 31, K. W. 54. Sie scheinen viel haltbarer zu sein als die Kurzbestrahlungsprodukte.

Tabelle I.

Name des Präparats	Substanzmenge	Bestrahlungsdauer	Umwandlung	Lösungsmittel	Analyse		Drehung (α) D
Ergosterin	—	—	—	—	Ber. 84.74	11.07	— 100° (in Äther)
W. B. 42	21 g	100'	20 %	Benzol	84.59	11.24	+ 2°
W. B. 22 a/b ¹⁾	8 g	2 h	55 %	Benzol	84.01	11.22	— 20°
K. W. $\left\{ \begin{smallmatrix} 48^2) \\ 47 \end{smallmatrix} \right.$	13 g	2 h	58 %	Äther	84.47	11.45	— 18°
W. 62	20 g	6 h	62 %	Benzol	84.71	11.26	+ 9°
W. 63	17 g	8 h	65 %	Benzol	84.55	11.12	+ 1°
A. 39 ³⁾	11 g	11 h	75 %	Benzol	84.58	11.25	— 5.5°
A. 55 ⁴⁾	14 g	11 h	78 %	Benzol	84.55	11.28	— 5°
A. 52 ⁵⁾	14 g	12 h	83 %	Benzol	84.32	11.21	— 6°
A. 57 ⁶⁾	8 g	19 h	85 %	Benzol	84.35	11.28	+ 1°
W. B. 20 ⁷⁾	8 g	14 h	89 %	Benzol	84.51	11.02	+ 7°
K. W. 52	8 g	8 h	92 %	Benzol	84.41	11.46	— 18°
W. B. 31	8 g	14 h	97 %	Benzol	84.59	11.19	+ 9°
K. W. 54 ⁸⁾	8 g	16 h	97 %	Benzol	84.89	11.53	— 9°
K. W. 34	0.05 g	7 h	—	Äther	—	—	+ 3.6°

1) W. B. 22 wurde mit Sauerstoff oxydiert.

2) Die Präparate wurden teils mit Luftsauerstoff oxydiert, teils auf 180° erhitzt. Die Hauptmenge der Präparate wurde Herrn Prof. HEUBNER und Herrn Prof. HANDOVSKY überlassen.

3) A 39 wurde mit Salzsäure behandelt, die Hauptmenge wurde in den Allophan-säureester verwandelt.

4) A 55 wurde mit Natrium und Alkohol hydriert.

Magnesium - Bestrahlungsprodukte.

Antirach. Grenzdosıs	Toxische Grenzdosıs	Absorptionskoeffizient der 0.02 %igen äther. Lösung für									
		313	295	280	275	270	265	253	247	232	218 m μ
—	—	0.02	0.6	1.06	0.9	1.03	0.74	0.58	0.30	0.17	0.22
0.01 γ	0.06—0.08 mg	0.02	0.58	1.25	1.41	1.52	1.52	1.21	1.01	0.72	1.00
0.02 γ	0.07—0.08 mg	0.15	0.85	1.57	1.49	1.46	1.30	0.85	0.67	0.48	0.73
0.04 γ ⁵⁾		0.08	0.59	1.31	1.25	1.38	1.21	0.91	0.79	0.5	0.67
		0.12	0.61	1.31	1.36	1.38	1.37	1.14	0.96	0.58	0.80
		0.13	0.80	1.38	1.41	1.40	1.37	1.05	0.88	0.54	0.86
		0.12	0.74	1.40	1.38	1.38	1.26	0.95	0.79	0.60	0.87
0.1 γ ⁶⁾		0.15	0.81	1.59	1.60	1.58	1.47	1.08	0.84	0.56	0.89
0.1 γ ⁷⁾		0.09	0.76	1.55	1.57	1.58	1.52	1.20	0.98	0.68	0.89
		0.19	0.85	1.66	1.68	1.68	1.62	1.27	1.10	0.78	1.02
0.04 γ	0.08—0.09 mg	0.18	0.96	1.67	1.60	1.48	1.35	0.99	0.90	0.77	1.02
0.04 γ	0.1 mg	0.13	0.72	1.41	1.48	1.51	1.45	1.26	1.13	0.68	—
		0.2	0.89	1.64	1.61	1.56	1.40	0.95	0.82	0.59	0.97
0.04 γ	—	0.21	0.90	1.70	1.67	1.69	1.54	1.29	1.10	0.77	1.04
unwirksam zu 1 γ	—	0.03	0.07	0.10	0.11	0.15	0.22	—	0.39	—	0.33

5) A 52 wurde durch Erhitzen isomerisiert.

6) A 57 wurde weiterbestrahlt.

7) W. B. 20. Ein Teil wurde Herrn Prof. HEUBNER überlassen; ein anderer Teil wurde an der Luft oxydiert und dann als W. B. 20b Herrn Prof. HEUBNER geschickt.

8) K. W. 54 wurde Herrn Prof. HEUBNER geschickt.

9) Kleine Dosen wurden noch nicht geprüft.

K. W. 34, das zu 1 γ nicht mehr wirksam ist, gilt als Überbestrahlungsprodukt.

Aus der Tabelle I können wir entnehmen, daß die Drehung bei den meisten hochwirksamen Präparaten schwach negativ ist. Die stärker negativen Werte, die wir früher beobachtet haben, waren vielleicht durch Oxydationsprodukte bedingt; gealterte oder sehr lange bestrahlte Produkte drehen stärker positiv. Was das Spektrum angeht, so finden wir bei unseren wirksamsten Präparaten ein Maximum bei 270 $m\mu$, in einigen Fällen war es bei 280 $m\mu$ ¹⁾. Bei der Weiterbestrahlung wird das Spektrum nur langsam abgebaut. Um einen vollen Abbau zu erzielen, ist eine sehr langdauernde Bestrahlung nötig, mit anderen Worten, Überbestrahlung läßt sich mit Magnesiumfunken nur schwer erreichen. Was endlich die physiologische Wirkung angeht, so beträgt bei etwa 20 % Umwandlung die antirachitische Grenzdosis für das ergosterinfreie Material weniger als 0.01 γ , die toxische Grenzdosis 0.06—0.07 mg, bei 50 % Umwandlung sind die Zahlen 0.02 γ und 0.07—0.08 mg und bei 95 % Umwandlung etwa 0.04 γ und 0.08—0.09 mg.

Es zeigt sich also, daß der antirachitische und der toxische Faktor in Kurzbestrahlungsprodukten in der größten Konzentration vorhanden ist und daß bei verschieden weit umgewandelten Präparaten das Verhältnis von antirachitischer zu toxischer Grenzdosis nicht ganz konstant ist. Ich will aber zur Zeit noch keine weit-

1) Über die Bedeutung des Absorptionsspektrums zur Charakterisierung des Vitamins D möchten wir uns vorsichtig äußern. Wir haben zwar noch kein wirksames Präparat in der Hand gehabt, daß nicht zwischen 260—290 $m\mu$ absorbiert hätte. Dagegen sind uns wiederholt Präparate von bestrahltem Ergosterin unter die Hände gekommen, die trotz auffallend hohem Absorptionsvermögen bei 280 $m\mu$ antirachitisch nur schwach wirksam waren.

Bemerkenswert ist die Angabe von JENDRASSIK und KEMENYFFI (Bioch. Zeitschr. Bd. 216, S. 238 [1929]), daß sie aus einem hochaktiven, noch 20 % Ergosterin enthaltenden Material nach Entfernung des Ergosterins einen im Ultraviolett nicht absorbierenden krystallisierten Stoff vom Schmp. 38° erhalten hätten. Es ist in diesem Zusammenhang vielleicht erwähnenswert, daß Dr. v. WERDER, als er im Februar 1928 Ergosterylacetat in der Durchströmungsapparatur bestrahlte, ein krystallisiertes Material erhielt, das nach dem Umkrystallisieren bei 58° schmolz. Es erwies sich zu 0.1 γ als antirachitisch wirksam. Beim häufigen Umkrystallisieren nahm die Wirkung ab und verschwand schließlich vollständig. Das Material gab 84.8 % C und 14.0 % H, es absorbierte nicht in der Gegend von 200—350 $m\mu$ und war widerstandsfähig gegen starke Säuren und Alkalien. Dieser krystallisierte Stoff vom Schmelzpunkt 58° ist sicher nicht das Vitamin, scheint aber beim Aukrystallisieren eine gewisse Menge Vitamin locker zu „binden“. —

gehenden Schlußfolgerungen aus dieser Feststellung ziehen, weil ich zunächst das Ergebnis weiterer Serienversuche abwarten möchte, die in der biochemischen Abteilung des hiesigen Instituts und in den physiologischen Laboratorien der Firma E. MERCK in Darmstadt und der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft in Elberfeld im Gange sind.

II. Über Bestrahlungen mit der Quarzquecksilberlampe.

Die Versuche wurden in der Weise vorgenommen, daß ätherische oder benzolische Lösungen von Ergosterin in Uviol- oder Quarzrohre gefüllt wurden; die Rohre wurden evakuiert, zugeschmolzen und mit Kühlmänteln aus Uviolglas oder Quarz versehen; die Quarzquecksilberlampe wurde unmittelbar an das Kühlrohr gebracht. Während der Bestrahlung floß kaltes Wasser durch den Kühlmantel und das Rohr mit der zu bestrahlenden Substanz wurde in der Kühlflüssigkeit gedreht.

a. Bestrahlungen mit dem vollen Licht der Quarzquecksilberlampe.

Bei diesen Versuchen haben wir mit Licht von der Wellenlänge 238—313 $m\mu$ gearbeitet und selbstverständlich Quarzrohr verwendet. Die Versuche bieten gegenüber früheren Versuchen nichts Besonderes, wir haben das Verfahren hauptsächlich zur Darstellung von Langbestrahlungsprodukten oder Überbestrahlungsprodukten verwendet. Bei Umwandlungen geringen Grades sind, wie auch andere Forscher mitteilen, die Präparate hochwirksam; bei weitgehender Umwandlung erfolgt leichter Überbestrahlung als bei Verwendung von Magnesiumfunkenlicht. Zu 90 % umgewandelte Präparate sind schlechter wirksam als entsprechend weit umgewandelte Magnesiumfunkenpräparate.

Die Präparate W. B. 7, W 42a, W 42b, W 44, W 46, W 57, W 60 sind in Tabelle II angeführt.

b. Bestrahlung mit Uviolglasapparaturen.

Wie von Herrn Dr. SMAKULA festgestellt wurde, ging durch das von uns verwendete Uviolglasdoppelfilter überhaupt kein Licht unter 280 $m\mu$ hindurch und auch bei 290 $m\mu$ war das Uviolglas fast undurchlässig, sodaß wir hauptsächlich mit Wellenlängen von 293—313 $m\mu$ gearbeitet haben.

Als bemerkenswertestes Ergebnis dieser Versuche fiel uns auf, daß die zwischen 75—95 % umgewandelten Präparate sehr stark positiv drehten und weniger wirksam waren als ebenso weit umgewandelte Magnesiumfunkenpräparate. Die antirachitische Grenz-

Tabelle II. Bestrahlung mit

Bezeichnung	Substanz- menge	Lösungs- mittel	Bestrahlungs- dauer	Um- wandlung	Analyse	Drehung
W. B. 7	0.03 g	Dekalin	33 "	12 %	—	+ 2°
W. 42 a ¹⁾	5 g	Äther	42 h	96 %	84.60 11.47	+ 4°
W. 42 b	3 g W. 42 a	Äther	15 h	98 %	—	+ 9°
W. 44 ²⁾	5 g	Äther	77 h	98 %	84.64 11.22	+ 14°
W. 46 ²⁾	5 g	Äther	80 h		84.81 10.87	
W. 57 ³⁾	5.5 g	Alkohol	60 h			+ 24° ⁴⁾
W. 60	7 g	Äther	3 $\frac{1}{2}$ h	68 %	84.25 11.30	+ 12°

1) 3 g W. 42 a wurden weiter bestrahlt; s. unter W. 42 b.

2) Auf Allophansäureester verarbeitet; auf Perhydro-Derivate verarbeitet.

Tabelle III. Bestrahlungen mit der

Name des Präparats	Substanz- menge	Bestrahlungs- dauer	Um- wandlung	Lösungs- mittel	Analyse	Drehung
W. 37 ¹⁾	0.59 g	7.5 h	66 %	Normal- benzin ⁸⁾	84.83 11.47	+ 14°
W. 38 ²⁾	4 g	20 h	77 %	Benzol	84.63 11.24 84.37 11.39	+ 54°
W. 52	4 g	30 h	80 %	Benzol	84.71 10.93	+ 60°
W. 50 ³⁾	4 g	30 h	83 %	Benzol	83.92 11.27	+ 20°
W. 41 ⁴⁾	3 g	8 h	84 %	Benzol	84.31 11.32	+ 52°
W. 41 c	0.5 g W. 41	10 h				+ 30°
W. 36 ⁵⁾	0.49 g	7.5 h	90 %	Normal- benzin ⁸⁾	84.70 11.39	+ 26°
W. 56 ⁶⁾	4 g	45 h	92 %	Benzol	84.52 11.03	
W. 54 ⁷⁾	3.9 g	45 h	92 %	Benzol	84.34 11.07	+ 64°

1) Beim Stehen der Luft geht die positive Drehung zurück.

2) Desgl. Die Hauptmenge wurde auf Allophansäureester verarbeitet.

3) Das Material wurde mit Sauerstoff behandelt, W. 50 b.

4) 0.5 g weiterbestrahlt, W. 41 c.

5) Beim Stehen an der Luft geht die Plusdrehung zurück.

Quecksilberbogenlicht ohne Filter.

Antirach. Grenzdosıs	Toxische Grenzdosıs	Absorptionskoeffizient einer 0.02%igen äther. Lösung für									
		313	295	280	275	270	265	253	247	232	218 m μ
0.02 γ	—										
		0.05	0.29	0.51	0.52	0.51	0.50	0.50	0.49	0.47	0.65
ca. 0.5 γ	Herrn Prof. HEUBNER geschickt	0.03	0.12	0.23	0.25	0.28	0.31	0.38	0.39	0.39	0.61
		0.01	0.17	0.35	0.36	0.39	0.38	0.39	0.37	0.39	0.31
		0.02	0.16	0.28	0.31	0.35	0.44	0.59	0.62	0.51	0.63
in Untersuchung		0.11	0.64	1.31	1.35	1.35	1.26	0.95	0.79	0.55	0.85

3) Das Material wurde 8 Stunden auf 230° in Benzinlösung erhitzt und zur toxikologischen Prüfung an Herrn Prof. HEUBNER geschickt.

4) Erst nach 27 Tagen gemessen.

Quecksilberlampe unter Verwendung von Uviolfiltern.

Antirach. Grenzdosıs	Toxische Grenzdosıs	Asorptionskoeffizient der 0.02%igen äther. Lösung für									
		313	295	280	275	270	265	253	247	232	218 m μ
0.05 γ ⁶⁾		0.07	0.39	0.78	0.82	0.84	0.81	0.73	0.65	0.56	0.78
0.1 γ		0.18	0.44	1.06	1.11	1.15	1.08	0.94	0.87	0.65	0.92
0.08 γ — 0.09 γ	ca. 0.1 mg	0.09	0.42	0.98	1.04	1.06	1.02	0.88	0.74	0.68	0.96
ca. 0.1 γ		0.08	0.59	1.24	1.27	1.28	1.26	0.99	0.87	0.60	0.85
		0.04	0.32	0.65	0.64	0.68	0.67	0.66	0.62	0.63	0.86
0.1 γ ⁷⁾		0.07	0.43	0.86	0.93	0.95	0.92	0.83	0.74	0.64	1.01
		0.02	0.31	0.77	0.88	0.91	0.89	0.79	0.68	0.58	0.89

6) Mit Natrium und Alkohol hydriert.

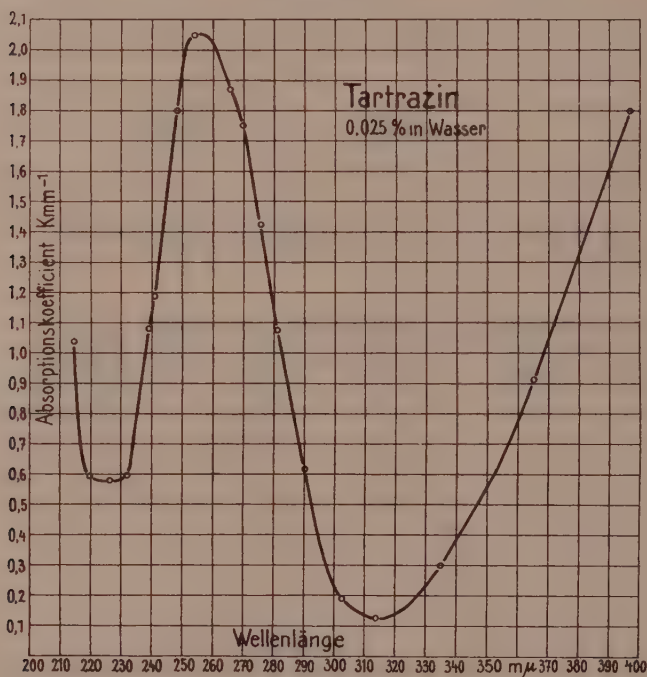
7) Material wurde auf 200° erhitzt.

8) Quarzrohr, Uviolmantelgefäß, kein vollständiger Abschluß von Licht unter 290 m μ .

9) Geringere Dosis wurde nicht geprüft.

dosis von zu etwa 80 % umgewandelten Präparaten lag ungefähr bei 0.08 γ , die toxische Grenzdosis bei ca. 0.10 mg, der Quotient von antirachitischer zu toxischer Grenzdosis beträgt also 1/1250. Die Behauptung von REITER¹⁾, daß bei Bestrahlung mit langwelligem Licht über 280 $m\mu$ antirachitisch wirksame, aber nicht toxische Präparate entstehen, können wir durchaus nicht bestätigen. Es sei noch vermerkt, daß wir an Stelle von Wasser als Kühlflüssig-

Schaubild 2.



keit auch eine 0.02 %ige Tartrazinslösung verwendet haben, die zwischen 235—285 $m\mu$ kaum Licht hindurchläßt und ihre Hauptdurchlässigkeit zwischen 295—340 $m\mu$ besitzt. Die Ergebnisse waren hier dieselben wie bei Verwendung von Uviolfiltern. Wir haben in Tabelle III die folgenden Uviolpräparate aufgenommen: W 37, W 38, W 52, W 50, W 41, W 41c, W 36, W 56, W 54.

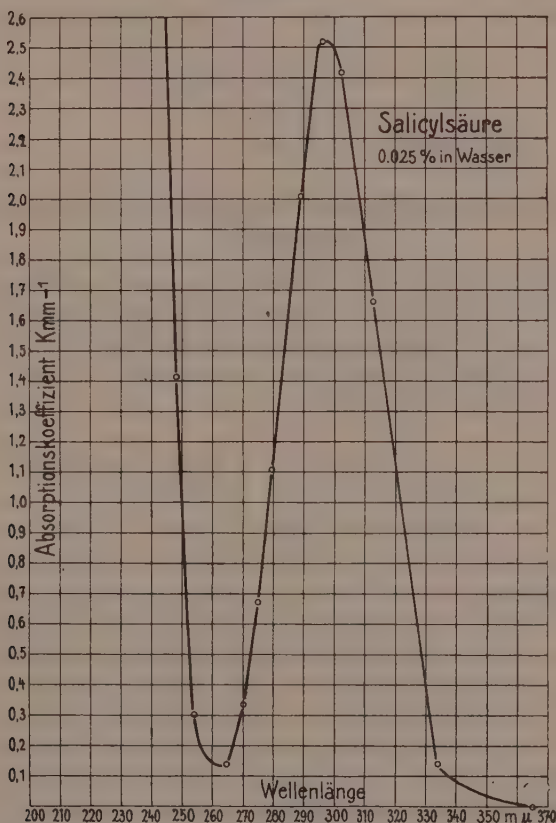
Schaubild 2 gibt das Absorptionsspektrum des Tartrazins.

1) Naturwissenschaften, Bd. 17, S. 876 [1929].

e. Verwendung von Salicylsäurefiltern.

Außer mit Uviolglasfiltern haben wir in Quarzglasapparaturen auch mit Salicylsäurefiltern gearbeitet, die im wesentlichen nur Licht zwischen 250—280 $m\mu$ durchlassen. In diesen Fällen war die positive Drehung der Präparate viel geringer als bei den Uviol-

Schaubild 3.



bestrahlungen, das Absorptionsmaximum lag bei 280 $m\mu$; die antirachitische Grenzdosis lag bei 65 % Umwandlung unter 0.05 γ und die toxische Grenzdosis ca. bei 0.15 mg. Das Verhältnis zwischen antirachitischer und toxischer Grenzdosis ist hier sicher nicht ungünstiger als bei den Uviolpräparaten.

In Tabelle IV haben wir die Präparate W 49, W 58, W 59 aufgenommen. Das Spektrum der Salicylsäure findet sich auf Schaubild 3.

Tabelle IV. Bestrahlungen mit Quecksilberbogenlicht

Bezeichnung	Substanz- menge	Lösungs- mittel	Bestrahlungs- dauer	Um- wandlung	Analyse	Drehung
W. 49	1 g	Äther	18 $\frac{3}{4}$ h	96 %	84.11 11.27	+ 2°
W. 58 ¹⁾	6.8 g	Äther	12 $\frac{3}{4}$ h	65 %	84.40 11.46	+ 12°
W. 59 ¹⁾	6.8 g	Äther	12 h	65 %	84.63 11.12	+ 10°

1) Das Material wurde auf 200° erhitzt.

B. Über das chemische Verhalten von D-Vitamin-Präparaten.

Wir haben mit unseren Bestrahlungsprodukten viele chemische Umsetzungen vorgenommen, aber meist ohne nennenswerten Erfolg. Über die vielen erfolglosen Versuche wollen wir nicht berichten, sondern nur diejenigen Reaktionen herausgreifen, die zu einem gewissen Ergebnis geführt haben.

I. Über die Einwirkung von Natrium und Alkohol auf D-Vitamin-Präparate.

Wird ein wirksames Bestrahlungsprodukt mit Natrium und Alkohol behandelt, so verschwindet die Absorption oberhalb 265 μ fast vollständig, und es kommt deutlich eine Bande bei 247 μ zum Vorschein. Das Reaktionsgemisch zeigt für $[\alpha]_D$ eine Drehung zwischen +8 bis +18°, meist bei +12°. Es ist antirachitisch selbst in großen Dosen unwirksam, dagegen scheint sich die toxische Grenzdosis gegenüber derjenigen des Ausgangsmaterials nicht geändert zu haben. Es unterliegt also gar keinem Zweifel, daß das Vitamin durch Natrium und Alkohol hydriert wird, während der toxische Faktor¹⁾ gegenüber diesem Reagens widerstandsfähig ist.

Beispiele: A 55, ein zu 78 % umgewandeltes Magnesiumfunken-Präparat (s. Tabelle I), wurde zwei Stunden mit Natrium und Propylalkohol hydriert; das isolierte Reaktionsprodukt wurde in Soyaöl gelöst und als A 56 zur physiologischen Prüfung gegeben. A 56 war

1) Unter toxischem Faktor verstehe ich das Prinzip, das, ohne die experimentelle Rattenrachitis zu heilen, den Ca'-gehalt des Blutserums bei der Ratte erhöht (HOLTZ) und in verhältnismäßig hohen Dosen Kalkeinlagerungen in den Organen hervorruft.

unter Verwendung von Salicylsäurefiltern.

Antirach. Grenzdosis	Toxische Grenzdosis	Absorptionskoeffizient einer 0.02 %igen äther. Lösung für									
		313	295	280	275	270	265	253	247	232	218 m μ
		0.11	0.49	0.71	0.69	0.66	0.62	0.53	0.46	0.62	0.78
0.03 γ	0.15 mg	0.14	0.71	1.52	1.63	1.49	1.42	1.09	0.92	0.59	0.87

zu 1 γ antirachitisch unwirksam, dagegen stark toxisch, die toxische Grenzdosis lag etwa bei 0.12 mg.

Weidlich 3: Ein anderes Magnesiumfunkenprodukt wurde von Herrn WEIDLICH bereitet, die Umwandlung betrug 92 %; es wurde zweimal je drei Stunden mit Natrium und Äthylalkohol hydriert, dann aus dem Reaktionsgemisch isoliert und in Soyaöl gelöst als Weidlich 3 zur physiologischen Prüfung gegeben. Selbst 9 γ waren antirachitisch unwirksam, während sich bereits 0.1 mg als toxisch erwiesen.

Von besonderem Interesse ist ein Befund von Herrn F. BOCK, daß sich aus den mit Natrium und Alkohol behandelten Vitaminpräparaten ein Dihydro-Derivat als krystallisierter Allophansäure-ester isolieren läßt. Dieser Ester absorbiert oberhalb 245 m μ überhaupt nicht mehr; er ist aus allen hochwirksamen D-Vitaminpräparaten, aber nicht aus Überbestrahlungsprodukten gewonnen worden. Kurzbestrahlungsprodukte wurden noch nicht untersucht, Mittelbestrahlungsprodukte vom Charakter des W. B. 22 (0.01 γ —0.02 γ antirachitische Grenzdosis) gaben annähernd 50 % Ausbeute; ein zu 92 % umgewandeltes Langbestrahlungsprodukt gab 15 % Ausbeute. Es scheint uns, daß die Ausbeute an Ester der antirachitischen Wirkung des Ausgangsmaterials einigermaßen proportional verläuft; wir halten es darum nicht für ausgeschlossen, daß es sich bei diesem Ester um ein Derivat des Dihydro-Vitamins handelt.

Die Darstellung und die Analyse des Esters ist schon veröffentlicht¹⁾. Wir fügen noch folgendes hinzu: Der Ester läßt sich aus Essigester oder Äther umkrystallisieren, er bildet nadelförmige

1) Nachrichten d. Ges. d. Wissenschaften zu Göttingen, Mathem.-Physik Klasse 1929, S. 57.

Krystalle und schmilzt bei 182° ; die Drehung für $[\alpha]_D$ beträgt $+14.1^{\circ}$, Lösungsmittel Chloroform.

Wird der krystall. Allophanester mit alkoholischer Kalilauge verseift, entsteht der entsprechende Alkohol, der aus Aceton in glänzenden Blättchen vom Schmp. 64° krystallisiert und in den meisten Lösungsmitteln außer Wasser leicht löslich ist. $[\alpha]_D$ beträgt $+8^{\circ}$, Lösungsmittel Chloroform. Wir haben noch nicht geprüft, ob der Alkohol vom Schmp. 64° noch toxisch ist; doch halten wir dies aus verschiedenen Gründen für unwahrscheinlich und nehmen an, daß der bei der Darstellung des Allophanesters in den Mutterlaugen verbleibende Stoff mit der Absorption bei $247\text{ m}\mu$ das toxische Prinzip enthält.

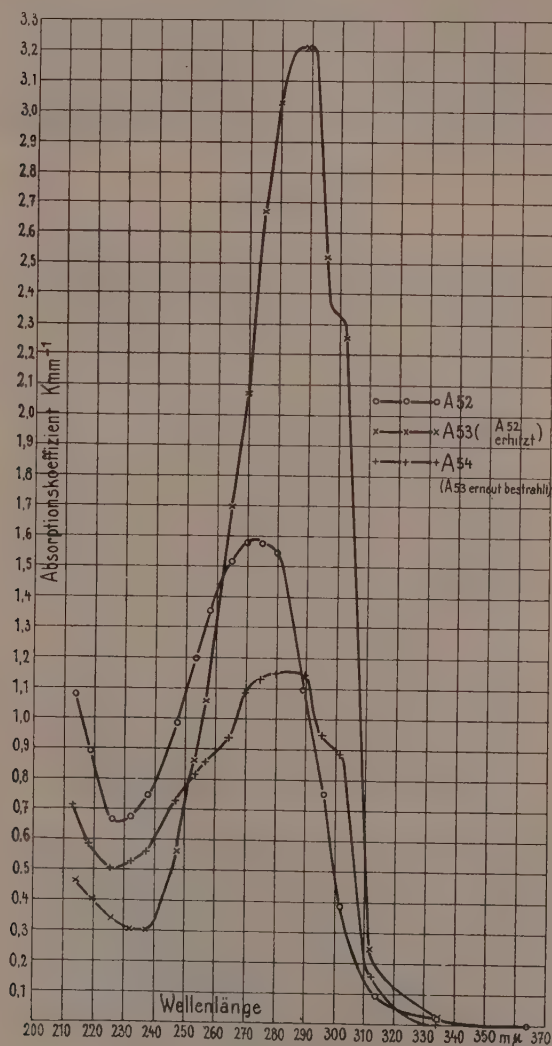
II. Über die thermische Umlagerung von D-Vitamin.

Während das Ergosterin und seine Überbestrahlungsprodukte bei Abwesenheit von Katalysatoren auf 200° erhitzt werden können ohne sich zu verändern, sind die durch Bestrahlung dargestellten hochaktiven D-Vitaminpräparate sehr viel temperaturempfindlicher. Zwar vertragen sie ein mehrstündiges Erhitzen auf 100° ohne wesentlich an Wirkung zu verlieren, aber durch vierstündiges Erhitzen auf 200° wird die antirachitische Wirkung zerstört. Die Reaktionsprodukte drehen stark positiv und sind dadurch ausgezeichnet, daß die Ultraviolettabsorption im langwelligen Gebiet ($310\text{--}270\text{ m}\mu$) zugenommen und im kurzwelligen Gebiet ($250\text{--}230\text{ m}\mu$) abgenommen hat. Durch Digitonin fällbare Produkte treten dabei nicht auf, es findet also keine Rückbildung von Ergosterin statt. Die Analyse zeigt, daß die Zusammensetzung der Präparate sich nicht ändert; aus der Titration mit Benzopersäure ergibt sich weiter, daß auch die Zahl der Doppelbindungen in dem Erhitzungsprodukt unverändert geblieben ist. Mit Hydroxylamin reagiert das Erhitzungsprodukt nicht, an der Luft oxydiert es sich wie das D-Vitamin selbst. Von Natrium und Alkohol wird es hydriert, wobei ein Hydroderivat entsteht, das im langwelligeren Gebiet über $265\text{ m}\mu$ keine Absorption mehr zeigt. Besonders bemerkenswert ist es, daß zwar die antirachitische Wirkung im Erhitzungsprodukte verschwunden ist, daß aber die toxische Wirkung größtenteils oder vielleicht sogar vollständig erhalten geblieben ist. Das toxische Prinzip erweist sich also auch hier von größerer Widerstandsfähigkeit als das antirachitische.

Es sind unter anderm die Magnesiumfunkenpräparate K. W. 47, A 52, W. B. 36 und W. B. 31 und die mit dem Quecksilberbogenlicht

bereiteten Präparate W 59, W 54 und W 57 auf ihr Verhalten beim Erhitzen untersucht worden, es seien noch einige experimentelle

Schaubild 4.



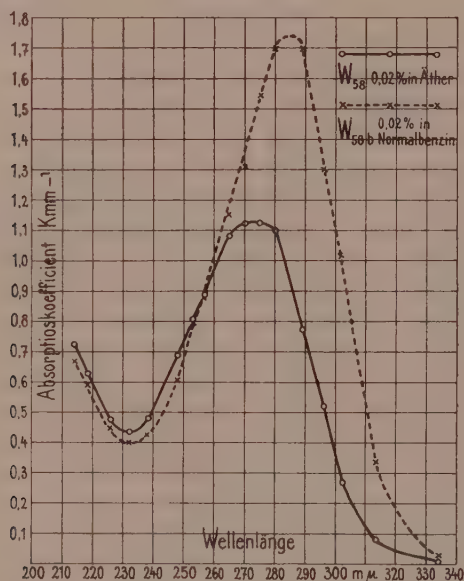
Einzelheiten angegeben.

K. W. 47 (Tabelle I) wurde in 3 Portionen je 4 Stunden auf 100°, auf 140° und auf 200° erhitzt. Die auf 100° und 140° er-

hitzten Proben waren zu 0.1 γ antirachitisch noch wirksam, die auf 200° erhitzte Probe war selbst zu 1 γ antirachitisch unwirksam.

A 52 (Tabelle I) wurde in propylalkoholischer Lösung 2 $\frac{1}{2}$ Stunden auf 225° erhitzt. Die Drehung des Erhitzungsprodukts A 53 stieg für $[\alpha]_D$ von -6° auf +42°; es war zu 1 γ antirachitisch unwirksam, die toxische Grenzdosis war kleiner als 0.2 mg. Das Spektrum von A 52 und A 53 ist auf Schaubild 4 wiedergegeben. Beim Bestrahlen von A 53 ging die Absorption im langwelligen Ultraviolett stark zurück (A 54).

Schaubild 5.



W. B. 36 ist ein zu 81 % umgewandeltes Bestrahlungsprodukt, es entspricht also A 52; es wurde in propylalkoholischer Lösung 6 Stunden auf 200° erhitzt. Das Reaktionsprodukt W. B. 37 war zu 1 γ antirachitisch unwirksam und zu 0.1 mg toxisch.

W. B. 31 (Tabelle I) wurde 4 Stunden auf 200° erhitzt. Das Erhitzungsprodukt W. B. 33 ist chemisch untersucht worden, es ist noch autoxydabel, es verbraucht 3 Mol. Benzopersäure und reagiert nicht mit Hydroxylamin. Mit Natrium und Alkohol wird es hydriert.

W. 59¹⁾ (Tabelle IV) wurde 4 Stunden in Benzinlösung auf 200° erhitzt. Die Drehung stieg für $[\alpha]_D$ +10° auf +55°. Das Erhitzungs-

1) entspricht W 58.

produkt W. 59b war zu 1 γ antirachitisch unwirksam, 0.15 mg war die toxische Grenzdosis. Die Absorptionsspektren von W. 58 und W. 58b sind auf Schaubild 5 wiedergegeben.

W. 54 (Tabelle III) wurde 7 Stunden in Benzinlösung auf 200° erhitzt; es war zu 10 γ antirachitisch unwirksam, die toxische Grenzdosis lag bei 0.1 mg.

Auch W. 57 (Tabelle II) wurde 8 Stunden in Benzinlösung auf 230° erhitzt, es wurde Herrn Professor HEUBNER übersandt.

III. Über die Einwirkung von Sauerstoff auf das D-Vitamin.

Über die Änderungen, die das Spektrum und die Drehung des bestrahlten Ergosterins beim Stehen an der Luft erleiden, ist schon in der früheren Mitteilung berichtet worden. Es seien noch einige weitere Beobachtungen angefügt; es scheint zwischen der antirachitischen Wirksamkeit und der Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff eine gewisse Proportionalität zu bestehen, die dadurch bedingt ist, daß die Überbestrahlungsprodukte mit Sauerstoff kaum reagieren. Eine strenge Proportionalität besteht aber nicht, da auch gealterte und antirachitisch schwach wirksame Präparate sauerstoffempfindlich sind.

Bei der Oxydation scheint nach vorläufigen Versuchen die antirachitische Wirkung wiederum schneller zerstört zu werden als die toxische. Bei genügend langer Einwirkung von Sauerstoff verschwindet auch die toxische Wirkung.

Beispiele: K. W. 53: Das Präparat K. W. 48 (Tabelle I) wurde 4 Wochen mit Sauerstoff in Berührung gelassen; die Analyse gab dann statt 84.74 % C und 11.07 % H nur noch 72.86 % C und 10.16 % H. 1 γ K. W. 53 war antirachitisch nicht mehr wirksam, es wurde zur toxikologischen Prüfung zu Professor HEUBNER eingeschickt.

K. W. 57 Eine Anzahl von Magnesiumfunkenpräparaten wurden vereinigt und etwa 2 Monate offen an der Luft stehen gelassen. Die Analyse ergab 78.35 % C und 10.19 % H; das Material war zu 1 γ antirachitisch unwirksam, es wurde zu Herrn Professor HEUBNER nach Düsseldorf geschickt.

W. 50b: Das Präparat W. 50, das in der Darstellung W. 41 (Tabelle III) entspricht, wurde 5 Tage mit Sauerstoff geschüttelt. Die Analyse ergab 80.05 % C und 10.51 % H. Es war zu 1 γ antirachitisch noch wirksam.

W. B. 22c: Das Präparat W. B. 22 (Tabelle I) wurde 7 Tage mit Sauerstoff geschüttelt. Die Oxydation ging hier weiter, die Ana-

lyse gab 74.7 % C und 9.93 % H. Das Präparat W. B. 22c war zu 1 γ antirachitisch unwirksam und zu 1 mg nicht mehr toxisch.

Das Präparat W. B. 20b ist noch in Untersuchung.

C. Über die Darstellung und die Eigenschaften von Überbestrahlungsprodukten.

Zur Darstellung von Überbestrahlungsprodukten ist die Magnesiumfunkenstrecke wenig geeignet, während sich das Quecksilberbogenlicht gut bewährt. Wir sind meist etwa folgendermaßen verfahren.

Je 1.5 g Ergosterin wurden mit je 35 ccm Hexahydrotoluol oder absolutem Alkohol in eine Anzahl von Rohren aus Uviolglas oder Quarz gebracht; diese wurden evakuiert, zugeschmolzen und in 7.5 cm Abstand um eine Quarzquecksilberlampe angeordnet. Die Rohre wurden in Drehung versetzt und mit dem Quecksilberbogenlicht etwa 50 Stunden bestrahlt. Die Umwandlung betrug dann 95—99 %, der Wert von $[\alpha]_D$ war im Durchschnitt +8,3°; das Absorptionsspektrum war im Gebiet über 260 $m\mu$ fast völlig ausgebleicht, die Analyse gab 84.70 % C und 11.62 % H. Ein solches Überbestrahlungsprodukt ist das Präparat J. G. II, das sich zu 1 γ als antirachitisch unwirksam, aber zu 0.25 mg als toxisch erwies.

2 g eines solchen Materials wurden in 50 ccm trockenem Benzol gelöst; in die Lösung wurde unter Kühlung Cyansäuregas eingeleitet, das durch thermische Zersetzung von Cyanursäure dargestellt war. Nach viertägigem Stehen im Eisschrank wurde die Benzollösung eingedampft und der Rückstand mit Pyridin digeriert. Auf Zusatz von Wasser zu der filtrierten Pyridinlösung schieden sich die gebildeten Allophansäureester in Flocken aus. Durch Umkristallisieren aus Essigester ließen sie sich in zwei deutlich von einander verschiedene Fraktionen zerlegen, 1) in einen schwerer löslichen Anteil, der negativ drehte und als Überbestrahlungsprodukt I bezeichnet werden soll und 2) in einen leichter löslichen, positiv drehenden Anteil, das Überbestrahlungsprodukt II. Besonders bemerkenswert ist es, daß beide Überbestrahlungsprodukte bei der Weiterbestrahlung nicht mehr verändert werden, also Endprodukte darstellen; sie müssen demnach bei der Bestrahlung nicht auseinander, sondern nebeneinander gebildet worden sein.

Überbestrahlungsprodukt I: Der schwerer lösliche Allophansäureester, der sich gallertig abscheidet, ist möglicherweise nicht ganz einheitlich; er beginnt erst unter 240 $m\mu$ zu absorbieren und zeigt

für $[\alpha]_D$ den Wert -40° . Mit Chloralhydrat färbt er sich beim Erwärmen rotviolett. Bei der Analyse gibt er

C 74.25 und H 9.86,

während sich für $C_{29}H_{44}O_3N_2$

C 74.30 und H 9.47

berechnen. Er verbraucht bei der Benzopersäuretitration 3.04 Atome Sauerstoff und enthält also noch 3 Doppelbindungen. Bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge liefert er einen krystallisierten Alkohol vom Schmp. 97° und $[\alpha]_D = -56^\circ$, der durch Natrium und Alkohol nicht verändert wird; dieser Alkohol ist antirachitisch unwirksam und wahrscheinlich nicht toxisch.

Überbestrahlungsprodukt II: Der leichter lösliche Allophansäure-ester krystallisiert in schönen Nadeln, die bei 224° schmelzen; auch er beginnt erst unter 240μ zu absorbieren; er zeigt für $[\alpha]_D$ die Drehung $+80^\circ$. Bei der Analyse liefert er

C 74.27 und H 9.92,

während sich für den Allophansäureester

C 74.30 und H 9.47

berechnen. Bei der Titration mit Benzopersäure verbraucht er pro Mol. 3.1 Atome Sauerstoff.

Bei der Verseifung liefert er einen Alkohol, der aus Aceton-Wasser in der Kälte in Prismen krystallisiert. Schmelzpunkt etwa 110° . $[\alpha]_D = +67.7^\circ$. Von Luftsauerstoff wird er nur träge angegriffen. Beim Erhitzen auf 200° bleibt er unverändert und liefert mit Cyansäure den krystallisierten Allophansäureester Schmp. 224° zurück. Er ist antirachitisch und toxisch unwirksam. Bei der katalytischen Hydrierung mit Wasserstoff und Platinoxyd in Alkohol wird ein krystallisierter Stoff erhalten, der dieselbe Drehung hat, wie das Ausgangsmaterial, jedoch bei 123° schmilzt.

Die Titration mit Benzopersäure ergibt 2.9 Doppelbindungen. Es ist noch unsicher, ob die beiden Stoffe identisch sind oder nicht.

Zusammenfassung.

Bei der Bestrahlung des Ergosterins entstehen mindestens fünf bis sechs durch Digitonin nicht mehr fällbare Reaktionsprodukte.

1. Der antirachitisch wirksame Stoff. Er ist ein niedrig schmelzendes Öl, das bisher nicht in reinem Zustand isoliert worden ist; er besitzt vermutlich eine schwach negative Drehung und eine Absorptionsbande bei 270μ . In verdünnter Soyaöl-Lösung ist er monatelang unverändert haltbar. Ohne Lösungsmittel im Vakuum

aufgehoben erleidet er eine langsame Veränderung, die sich optisch und physiologisch verfolgen läßt und als Alterung bezeichnet worden ist. Rasch geht diese oder eine sehr ähnliche Veränderung vor sich, wenn das Vitamin auf Temperaturen über 150° erhitzt wird. Auch gegenüber anderen Eingriffen ist das Vitamin wenig widerstandsfähig. Durch Überbestrahlung oder durch Oxydation mit molekularem Sauerstoff wird es zerstört; durch Natrium und Alkohol wird es hydriert und verliert dabei ebenfalls seine antirachitische Wirkung. Unter den Einwirkungsprodukten von Natrium und Alkohol auf bestrahltes Ergosterin befindet sich ein kristallisierter Dihydro-Alkohol, der wahrscheinlich ein Derivat des Vitamins ist: dieser Dihydro-Alkohol absorbiert nicht mehr über $240\text{ m}\mu$, er entsteht aus zu $0.01\text{--}0.02\text{ }\gamma$ wirksamen Vitaminpräparaten in einer Ausbeute von 50% ; dem Vitamin selbst würde demnach etwa eine antirachitische Wirkung bis zu $0.005\text{ }\gamma$ zukommen.

2. Neben der antirachitischen Wirkung zeigen D-Vitaminpräparate auch toxische Wirkungen, die selbst nach Zerstörung der antirachitischen Wirkung bestehen bleiben. Die Frage, ob die antirachitische und die toxische Wirkung beide von einer und derselben Verbindung oder von zwei verschiedenen Verbindungen herühren, ist noch offen. Für die erste Möglichkeit könnte man anführen, daß bisher die antirachitisch wirksamsten Verbindungen sich auch als die toxischsten erwiesen haben. In diesem Fall müßte man also annehmen, daß das Vitamin durch eine Anzahl Eingriffe so geschädigt werden kann, daß es seine antirachitische Wirkung einbüßt, ohne seine toxische Wirkung zu verlieren. Im zweiten Fall würden antirachitische und toxische Verbindung bei der Bestrahlung neben einander entstehen, und die antirachitische Verbindung würde sich gegen Eingriffe viel empfindlicher erweisen als die toxische und viel leichter geschädigt werden.

Da es bis jetzt niemandem gelungen ist, ungiftiges Vitamin zu bereiten¹⁾, ist die Frage noch nicht endgültig entschieden. Jedenfalls ist der toxische Faktor widerstandsfähig gegen Erhitzen auf 200° und gegenüber Natrium und Alkohol. Bei der Überbestrahlung wird er langsamer angegriffen als der antirachitische Faktor, aber bei sehr langdauernder Einwirkung schließlich ebenfalls zerstört.

1) Gegenüber der kürzlich aufgestellten Behauptung, daß ein bestimmtes Vitamin-D-Präparat nicht giftig sei, da es selbst in 800facher Überdosierung von den Versuchstieren (Ratten) vertragen werde, ist hervorzuheben, daß eine weit höhere Überdosierung mit den üblichen Vitamin-D-Präparaten die Ratten nicht schädigt.

Der toxische Stoff ist noch vorhanden in den Produkten, die durch Einwirkung von Natrium und Alkohol auf bestrahltes Ergosterin entstehen und keine Absorption über $260\text{ m}\mu$ zeigen; er kann daher auch keine Absorptionsbanden über $260\text{ m}\mu$ besitzen, vielleicht ist er durch eine Bande bei $247\text{ m}\mu$ ausgezeichnet.

3. In den Bestrahlungsprodukten ist, vor allem nach längerem Stehen, ein stark positiv drehender Stoff mit einer sehr ausgeprägten Bande bei $280\text{--}290\text{ m}\mu$ vorhanden. Dieser Stoff scheint durch eine Dunkelreaktion aus dem Vitamin zu entstehen und wird durch Bestrahlen wieder abgebaut. Er wird durch Natrium und Alkohol hydriert und durch Sauerstoff oxydiert.

4. In den Überbestrahlungsprodukten findet sich ein krystallisierter Alkohol, der positiv dreht, über $240\text{ m}\mu$ keine Absorption zeigt und durch einen sehr schön krystall. Allophanester ausgezeichnet ist. Er ist indifferent gegen Natrium und Alkohol, beim Erhitzen und fast unempfindlich gegen Sauerstoff. Er ist physiologisch inaktiv.

5. Neben diesem findet sich ein zweites krystallisiertes Überbestrahlungsprodukt, das dem Alkohol Nr. 4 in seinen Eigenschaften sehr ähnlich ist, aber stark negativ dreht.

6. Der sehr stark positiv drehende Stoff, der bei der Uviolglasbestrahlung entsteht, ist weder mit 3 noch 4 identisch und wird wohl noch ein sechstes, besonderes Bestrahlungsprodukt sein.

Es muß natürlich unser Bestreben sein zu prüfen, ob der anti-rachitische Faktor sich frei von dem toxischen darstellen läßt. Mit solchen Versuchen sind wir beschäftigt.

Mechanische Ähnlichkeit und Turbulenz.

Von

Th. v. Kármán (Aachen).

Vorgelegt in der Sitzung am 21. Januar 1930.

1. Einleitung.

Die Entwicklung der Hydrodynamik in den letzten Jahrzehnten hat gezeigt, daß man durch geschickte Anwendung der Sätze aus der Dynamik idealer Flüssigkeiten vielfach auch in solche Vorgänge Klarheit bringen kann, die an und für sich nicht unabhängig von der Zähigkeit sind. Insbesondere haben sich die Wirbelsätze als nützlich erwiesen. Ich darf vielleicht die Theorie der Wirbelstraßen erwähnen, die den Mechanismus des Formwiderstandes unter gewissen Umständen mit guter Annäherung wiederzugeben vermag, obwohl ein solcher Widerstand in einer Flüssigkeit, die vollkommen ohne Zähigkeit ist, gar nicht entstehen würde. Sieht man zunächst von der Entstehung des Wirbels ab, so läßt sich eben der Strömungszustand hinter dem Körper durch die Vorstellung von Einzelwirbeln angenähert richtig beschreiben, ohne daß man über die Gesetze hinausgeht, die die Bewegung solcher Wirbel in einer idealen Flüssigkeit bestimmen. Die Theorie des induzierten Widerstandes tragflügelartiger Körper bildet ein anderes Beispiel dafür, wie weit man mit Hilfe der Wirbelsätze gelangen kann, ohne das Gebiet der Dynamik idealer Flüssigkeiten zu verlassen.

Für den Fall der turbulenten Flüssigkeitsbewegung scheinen die Aussichten zunächst geringer zu sein. Es ist natürlich im Vorhinein klar, daß für die Frage der Entstehung der Turbulenz die Bilanz zwischen Reibungskräften und Trägheitskräften maßgebend ist, so daß für diese Frage die erwähnte Methode gar nicht in Betracht kommt. Es bleibt indessen die Frage der „ausgebildeten Turbulenz“, die Frage nach der Theorie des „hydraulischen Strömungszustandes“ übrig, die vielleicht für die Praxis noch wichtiger ist. Da sprechen manche Anzeichen dafür, daß ein Angreifen der Aufgabe mit Vernachlässigung der Reibungskräfte oder richtiger gesagt, mit Einschränkung der Reibungskräfte auf bestimmte

Gebiete, z. B. auf die unmittelbare Wandnähe keineswegs ausichtslos ist. Herr FRITSCH¹⁾ hat im Aachener Aerodynamischen Institut vor einiger Zeit die Geschwindigkeitsverteilung in Rinnen zwischen zwei parallelen Wänden ausgemessen und zwar unter Beibehaltung des Wandabstandes aber bei starker Variierung der Rauigkeit der Wände. Es ergab sich, daß die Verteilungskurven — abgesehen von der unmittelbaren Nähe der Wand — sich fast genau decken, sobald die an die Wand übertragene Schubkraft denselben Wert hat, unabhängig davon, ob die Flüssigkeit an einer polierten, glatten Wand oder — mit entsprechend geringerer Geschwindigkeit — an einer Wand von grober Rauigkeit, sogar an einem scharfen Sägeprofil entlangströmt. Dabei gehorcht der Strömungswiderstand in diesen Rinnen mit sehr rauhen Wänden dem sogenannten „quadratischen Gesetz“, d. h. er ist der Dichte der Flüssigkeit und dem Quadrat der Geschwindigkeit proportional und unabhängig von dem Zähigkeitsgrad der Flüssigkeit. Sollte man daraus nicht schließen können, daß auf die Ausbildung der Geschwindigkeitsverteilung die Zähigkeit keinen entscheidenden Einfluß ausüben kann? Die vorliegende Arbeit will in diesem Sinne einen Vorstoß darstellen, und den Versuch zu unternehmen, die Gesetze der turbulenten Strömung in Rinnen mit einem Minimum von willkürlichen Annahmen der Rechnung zugänglich zu machen.

2. Die turbulenten Zusatzspannungen.

O. REYNOLDS²⁾ verdankt man die Klarstellung des Wesens der Turbulenz als Schwankungsbewegung, die er — im Gegensatz zu der molekularen Unruhe, die für die laminaren Reibungsvorgänge verantwortlich ist — als molare Schwankungsbewegung bezeichnete.

Trennt man die von der Zeit abhängigen Geschwindigkeitskomponenten, die wir als Schwankungskomponenten bezeichnen wollen, ferner die Druckschwankungen von den Mittelwerten, die der Grundströmung entsprechen, so kann man mit Hilfe der allgemeinen hydrodynamischen Gleichungen unschwer zeigen, daß die durch die Schwankungsbewegung übertragenen Impulskomponenten vom Standpunkte der Grundbewegung aus als zusätzliche Spannungen gedeutet werden können, die durch Mittelwerte über Produkte aus den Schwankungsgeschwindigkeiten bestimmt sind.

Ich beschränke mich auf den Fall der zweidimensionalen Strö-

1) W. FRITSCH, Z. f. angew. Math. u. Mech. (1928), S. 215.

2) O. REYNOLDS, Phil. Trans. A. Bd. 186 (1894), S. 123.

mung und bezeichne den Mittelwert der x -Geschwindigkeit in der mittleren Strömungsrichtung mit U , den der y -Geschwindigkeit mit V , die Schwankungskomponenten mit u, v , so lauten die zusätzlichen Spannungskomponenten:

$$(1) \quad \begin{aligned} \sigma_x &= -\rho \overline{u^2} \\ \sigma_y &= -\rho \overline{v^2} \\ \tau &= -\rho \overline{uv}. \end{aligned}$$

Diese Spannungskomponenten entsprechen formal vollständig den sog. laminaren Spannungskomponenten, die in einer ungleichmäßig strömenden zähen Flüssigkeit infolge der Molekularbewegung entstehen und durch die Formeln

$$(2) \quad \begin{aligned} \sigma_x &= 2\mu \frac{\partial U}{\partial x} \\ \sigma_y &= 2\mu \frac{\partial U}{\partial y} \\ \tau &= \mu \left(\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} \right) \end{aligned}$$

gegeben sind. Die Analogie wird besonders klar, wenn man die Herleitung der Zähigkeitskoeffizienten μ berücksichtigt, die bis auf einen Zahlenfaktor das Produkt $\mu \cong \rho \lambda c$ bestimmt ist, wobei ρ die Dichte, λ die mittlere Weglänge, c die Molekulargeschwindigkeit bedeutet.

Nehmen wir z. B. den Fall paralleler Strömung in der x -Richtung, d. h. $U = U(y)$, $V(y) = 0$, und betrachten wir die Herleitung der Schubspannung einerseits nach der Formel

$$\tau = -\rho uv$$

andererseits nach

$$\tau = \mu \frac{dU}{dy} \cong \rho \lambda c \frac{dU}{dy}.$$

Als Schwankungskomponenten in der Molekularbewegung erscheinen

$$u = \pm c \pm l \frac{dU}{dy}, \quad v = \pm c, \quad \text{und zwar so daß mit } v = c, \\ u = \pm c - l \frac{dU}{dy}, \quad \text{mit } v = -c, \quad u = \pm c + l \frac{dU}{dy} \text{ gekoppelt ist.}$$

Offenbar erhält man für $\overline{uc} = -c l \frac{dU}{dy}$, wodurch die Analogie zwischen beiden Ausdrücken erwiesen ist.

Der nächstliegende Gedanke, um die turbulente Schubspannung der Rechnung zugänglich zu machen, ist die formale Einführung

eines „turbulenten Reibungskoeffizienten“, wie dies z. B. von BOUSSINESQ¹⁾ und insbesondere von STANTON²⁾ vorgeschlagen wurde. STANTON hat bemerkt, daß, wenn man die Geschwindigkeitsverteilung in einem glattwandigen Rohr von der Rohrmitte aus entwickelt denkt, die Beziehung besteht

$$(3) \quad U_{\max} - U = f \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} f\left(\frac{y}{r}\right),$$

wobei τ_0 die an der Wand übertragene Schubspannung, r den Rohr- abmesser, y den Abstand von der Rohrmitte bedeutet. Diesem Ähnlichkeitsgesetz kann man summarisch Genüge leisten, wenn man einen durchschnittlichen turbulenten Reibungskoeffizienten μ_t einführt, welcher der Größe $U_{\max} \cdot r$ proportional ist³⁾

$$(4) \quad \tau = \text{const } U_{\max} \cdot r \frac{dU}{dy}.$$

Herr TREER⁴⁾ hat neuerdings versucht, den STANTONSchen Ansatz mit Hilfe empirischer Zusatzannahmen dem neueren Versuchsmaterial anzupassen. Es ist indessen klar, daß der Ansatz in der Mittelwertbildung zu weit geht und nicht geeignet erscheint, die wirkliche Geschwindigkeitsverteilung zu ermitteln. Man kann die STANTONSche Betrachtung als eine summarische durchschnittliche Ähnlichkeitsbetrachtung ansehen; um den Mechanismus des turbulenten Strömungszustandes zu erfassen, muß man — meines Erachtens — die Ähnlichkeitsbetrachtung etwas schärfer fassen.

3. Die Ähnlichkeit der Schwankungsbewegung.

Wir wollen folgende Annahme prüfen:

Die mittlere Strömung sei eine Parallelströmung in der x -Richtung. Von der Schwankungsströmung nehmen wir an, daß sie in Störungen besteht, die in der y -Richtung eine verhältnismäßig geringe Ausdehnung haben und — wenigstens in einem gewissen Zeitraum — angenähert als stationäre Strömungsgebilde von der Hauptströmung mitgenommen werden. Wir wollen nun unter-

1) J. V. BOUSSINESQ, Mem. pres. par div. sav., Paris 23 (1877), 24 (1877).

2) T. E. STANTON, Proc. Roy. Soc. Bd. 85 (1911), S. 366.

3) Man müßte richtiger setzen $\mu_t = \text{const} \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} r$; da aber — wenigstens

für große Kennzahlen — $\frac{\tau_0}{\rho}$ ungefähr $U_{\max}^2$ proportional ist, so ist der obige Ansatz ebenfalls angenähert richtig.

4) M. F. TREER, Phys. Zeitschr. (1929), Bd. 30, S. 542.

suchen, unter welcher Bedingung diese Störungen untereinander ähnlich sein können, so daß die Strömungszustände in der Nähe von zwei Punkten, die verschiedenen Werten von y entsprechen, nur um einen multiplikativen Faktor der Schwankungsgeschwindigkeiten und in dem Längenmaßstab des Strömungsfeldes sich unterscheiden. Wir nehmen also Ähnlichkeit des Schwankungszustandes an, unabhängig von der Lage des Ortes, in dessen Nähe wir den Schwankungszustand untersuchen.

Wir legen das Koordinatensystem so, daß der untersuchte Punkt auf die Achse $y = 0$ zu liegen kommt und entwickeln zunächst die mittlere Geschwindigkeit nach y

$$U = U'_0 y + U''_0 \frac{y^2}{2} + \dots$$

Alsdann setzen wir die Stromfunktion in der Nähe des betrachteten Punktes an:

$$(5) \quad \Psi(x, y) = U'_0 \frac{y^2}{2} + U''_0 \frac{y^3}{6} + \dots + \psi(x, y),$$

wobei $\psi(x, y)$ die Stromfunktion der Schwankungsbewegung genannt werden soll.

Wir verlangen nun, daß wenn wir

$$(6) \quad \begin{aligned} x &= l\xi \\ y &= l\eta \\ \psi &= Af(\xi, \eta) \end{aligned}$$

setzen, nur l und A von der untersuchten Stelle, d. h. von U'_0 , U''_0 usw. abhängig, die Funktion $f(\xi, \eta)$ dagegen unabhängig sei.

Die hydrodynamische Gleichungen für ebene stationäre Strömung lassen sich zusammenfassen in die sog. Wirbeltransportgleichung

$$(7) \quad \frac{\partial \Psi}{\partial y} \frac{\partial \Delta \Psi}{\partial x} - \frac{\partial \Psi}{\partial x} \frac{\partial \Delta \Psi}{\partial y} = \nu \Delta \Delta \Psi,$$

wobei

$$\Delta \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2}$$

die Wirbelstärke, ν die kinematische Zähigkeit bedeutet. Wir vernachlässigen zunächst die Reibungsglieder und beschränken uns, gemäß der Annahme, daß das Schwankungsfeld in der Nähe der Achse $y = 0$ untersucht werden soll, auf die ersten Glieder in den Termen, die von der Hauptbewegung herrühren. Alsdann er-

halten wir

$$(8) \quad \left(U'_0 y + \frac{\partial \psi}{\partial y} \right) \frac{\partial \mathcal{A} \psi}{\partial x} - \frac{\partial \psi}{\partial x} U'_0 - \frac{\partial \psi}{\partial x} \frac{\partial \mathcal{A} \psi}{\partial y} = 0.$$

Führen wir die Ansätze (6) ein, so erhalten wir

$$(9) \quad U'_0 l \eta \frac{A}{l^3} \frac{\partial \mathcal{A} f}{\partial \xi} - \frac{A}{l} \frac{\partial f}{\partial \xi} U''_0 + \frac{A^3}{l^4} \left(\frac{\partial f}{\partial \eta} \frac{\partial \mathcal{A} f}{\partial \xi} - \frac{\partial f}{\partial \xi} \frac{\partial \mathcal{A} f}{\partial \eta} \right) = 0,$$

wobei das Symbol $\mathcal{A}$ nunmehr auf die Variablen ξ, η sich bezieht. Diese Gleichung kann unabhängig von A, l bzw. U'_0, U''_0 erfüllt werden, falls die Beziehungen bestehen

$$(10) \quad \begin{aligned} U'_0 l &\cong \frac{A}{l} \\ U''_0 &\cong \frac{A}{l^3} \end{aligned}$$

oder

$$l \cong \frac{U'_0}{U''_0}$$

und

$$(11) \quad A \cong \frac{U'^3_0}{U''^2_0} \cong l^3 U'_0.$$

Um die Bedeutung dieser Beziehungen zu erkennen, rechnen wir die Schubspannung τ aus:

$$(12) \quad \tau = -\varrho \overline{u v} = \varrho \frac{\overline{\partial \psi \partial \psi}}{\partial x \partial y} = \varrho \frac{A^3}{l^2} \frac{\overline{\partial f \partial f}}{\partial \xi \partial \eta}$$

oder

$$(13) \quad \tau \cong \varrho l^3 U'^3_0.$$

Die Bedingungen der Ähnlichkeit lassen sich also in folgende zwei Sätze zusammenfassen:

a) Das Schwankungsfeld besitzt eine für den Längenmaßstab der Störungen charakteristische Länge, welche durch

$$l \cong \frac{U'_0}{U''_0} = \frac{\frac{dU}{dy}}{\frac{d^2 U}{dy^2}}$$

bestimmt ist.

b) Die Schubspannung ist proportional der Dichte dem Quadrat der charakteristischen Länge l und dem Quadrat dem Geschwindigkeitsgefälle $\frac{dU}{dy}$.

Da die Länge l nur auf einen Faktor bestimmt ist, so können wir setzen:

$$(14) \quad \tau = \rho l^2 \left(\frac{dU}{dy} \right)^2$$

und

$$(15) \quad l = k \frac{U'}{U''},$$

wobei k eine dimensionslose Konstante ist, die von der Art des Schwankungsmechanismus bzw. der Lösung der Gleichung für $f(\xi, \eta)$ abhängt. Sie ist die einzige Konstante, die in die hier entwickelte Theorie der Turbulenz eingeht.

4. Die PRANDTLsche Theorie des Mischungsweges.

Unsere Ergebnisse können zunächst als eine Bestätigung des heuristischen Ansatzes aufgefaßt werden, den Herr PRANDTL¹⁾ zur Darstellung der Gesetze des turbulenten Strömungszustandes aufgestellt hat. Er ging von der Formel für die Schubspannung aus

$$\tau = -\rho \overline{uv}$$

und setzte zunächst $u = l \frac{dU}{dy}$ analog zu den Ansätzen der Molekulartheorie, indem er die Länge l als Mischungsweg (entsprechend der mittleren Weglänge) einführte. Geht man von der Vorstellung aus, daß bei der Schwankungsbewegung ein Teilchen ohne Impulsaustausch den Weg l senkrecht zur Grundströmung zurücklegt, so

ist $\rho l \frac{dU}{dy}$ in der Tat der Impulsbetrag, den das Teilchen an die Schicht, in die es durch die Mischbewegung gelangt ist, überträgt. Die Schwankungskomponente v setzte PRANDTL ebenfalls proportional dem Mischweg l und dem absoluten Wert $\left| \frac{dU}{dy} \right|$ des Geschwindigkeitsgefälles, so daß man in Übereinstimmung mit (13) erhält:

$$\tau = \rho l^2 \left(\frac{dU}{dy} \right)^2.$$

Wenn man die Sache vom Standpunkt der Schwankungstheorie betrachtet, so bedeutet diese Annahme, daß die Korrelation zwischen u und v vom Ort unabhängig angenommen wird. Offenbar entspricht diese Annahme unserer Annahme der Ähnlichkeit und so ist es nicht verwunderlich, daß wir den Ansatz bestätigt finden.

1) Vgl. z. B. S. 62 L. PRANDTL, Verhandlungen des 2. internationalen Kongresses für technische Mechanik (1927).

Nun liefert aber unsere Ähnlichkeitsbetrachtung wesentlich mehr, indem wir eine Bestimmungsgleichung für die Mischlänge erhalten, die in erster Näherung als Verhältnis der zwei ersten Differentialquotienten der Grundgeschwindigkeit erscheint. Wir wollen sehen, zu welchen Konsequenzen diese Beziehung bezüglich der Geschwindigkeitsverteilung bei turbulenten Strömungen führt.

5. Strömung zwischen parallelen Wänden.

Die Grundströmung soll in der x -Richtung zwischen zwei parallelen Wänden $y = \pm h$ erfolgen (Abb. 1). Die Schubspannung an der Wand sei τ_0 , dann beträgt sie in einer Entfernung y von Kanalmitte

$$(16) \quad \tau = \tau_0 \frac{y}{h},$$

so daß wir für die Geschwindigkeitsverteilung die Gleichung erhalten

$$(17) \quad \tau_0 \frac{y}{h} = k^2 \varrho \frac{U'^4}{U''^2}$$

oder

$$\frac{U''}{U'^2} = k \frac{\sqrt{h}}{\sqrt{\tau_0}} \frac{1}{\sqrt{y}}.$$

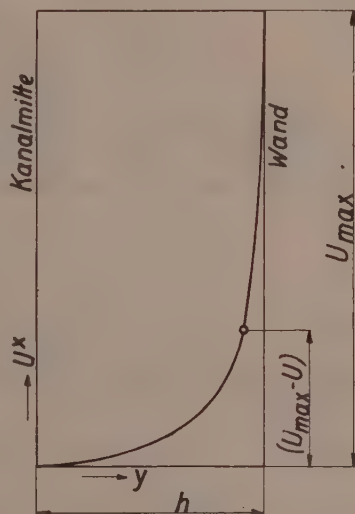


Abbildung 1.

Wir integrieren einmal und erhalten

$$-\frac{1}{U'} = 2k \frac{\sqrt{h}}{\sqrt{\tau_0}} \sqrt{y} + \text{const}$$

oder (a eine Konstante)

$$(18) \quad U' = \frac{1}{2k} \frac{\sqrt{\tau_0}}{\sqrt{h}} \frac{1}{a - \sqrt{y}}.$$

Die Konstante a muß sich aus dem Anschluß an die Bedingungen an der Wand bestimmen. Für große Kennzahlen nimmt

$\frac{dU}{dy}$ in der Wandnähe außerordentlich großen Wert an und muß schließlich dem Grenzwerte $\frac{dU}{dy} = \frac{\tau_0}{\mu}$ sich nähern, der infolge der Kleinheit von μ gegen die Werte, die $\frac{dU}{dy}$ in einiger Entfernung von der Wand annimmt, sehr groß ist. Wir können daher mit guter Annäherung den Wert y , bei welchem $\frac{dU}{dy}$ unendlich wird, mit $y = h$ zusammenfallen lassen und erhalten dann

$$(19) \quad \frac{dU}{dy} = \frac{1}{2k} \frac{\sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}}{\sqrt{h}} \frac{1}{\sqrt{h-y}}.$$

Hieraus erhalten wir die Geschwindigkeitsverteilung durch Integration. Der Höchstwert der Geschwindigkeit tritt bei $y = 0$ auf und soll mit $U_{\max}$ bezeichnet werden. Alsdann ist

$$U_{\max} - U = \int_0^y \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} \frac{1}{2kh} \frac{dy}{1 - \sqrt{\frac{y}{h}}}$$

oder

$$(20) \quad U_{\max} - U = -\frac{1}{k} \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} \left(\log \left(1 - \sqrt{\frac{y}{h}} \right) + \sqrt{\frac{y}{h}} \right)$$

$$(20a) \quad U = U_{\max} + \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} \left[\log \left(1 - \sqrt{\frac{y}{h}} \right) + \sqrt{\frac{y}{h}} \right].$$

Ich habe diese Formel mit zwei Messungen verglichen, die von den Herren DÖNCH und NIKURADSE¹⁾ stammen. Die Werte $\frac{\tau_0}{\rho}$ haben diese Experimentatoren bestimmt, so daß k die einzige Konstante ist, die zu bestimmen ist. Die Konstante — die sich der Verteilungskurve am besten anpaßt — beträgt etwa $k = 0,36$. Aus dem Widerstandsgesetz erhält man — wie es später gezeigt werden wird — $k = 0,38$.

Die Abbildung 2 zeigt den Vergleich, der sicher nur als gute Übereinstimmung gedeutet werden kann. Es ist vielleicht eine kleine systematische Abweichung da, über die man sich indessen mit Rücksicht auf die ziemlich rohe Annäherung in der Ähnlichkeitsbetrachtung und insbesondere auf die völlige Vernachlässigung der Reibung nicht besonders wundern kann.

1) J. NIKURADSE, Forschungsarbeiten, Heft 289 (1929), vgl. auch F. DÖNCH, Forschungsarbeiten, Heft 282 (1926).

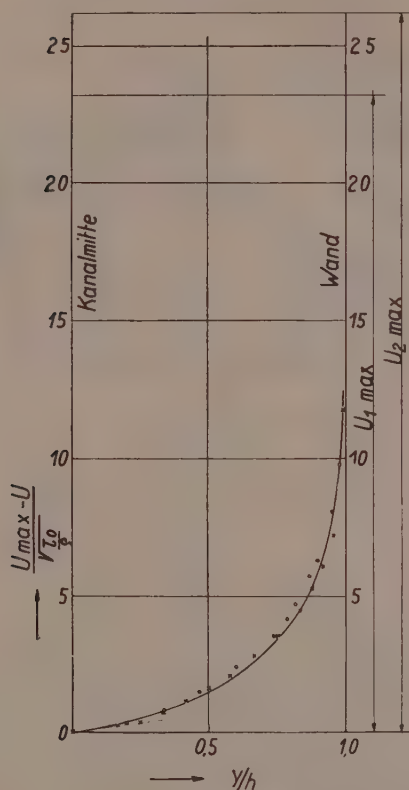


Abbildung 2.

Noch ein Wort über den Verlauf unserer charakteristischen Länge l bzw. des sog. Mischweges. Die Rechnung ergibt

$$(21) \quad l = k \frac{U'}{U''} = 2kh \sqrt{\frac{y}{h}} \left(1 - \sqrt{\frac{y}{h}}\right).$$

In der Nähe der Wand kann man setzen

$$y = h - y_1$$

und so erhält man:

$$(22) \quad l = 2kh \left\{ \sqrt{1 - \frac{y_1}{h}} + \frac{y_1}{h} - 1 \right\} = ky_1 \left(1 - \frac{y_1}{4h} - \frac{y_1^2}{8h^2} - \dots\right).$$

Der Verlauf von $\frac{l}{h} = f\left(\frac{y_1}{h}\right)$ ist in Abbildung 3 dargestellt. Er entspricht nicht den Ergebnissen, die die Herren DÖNCH und NIKU-

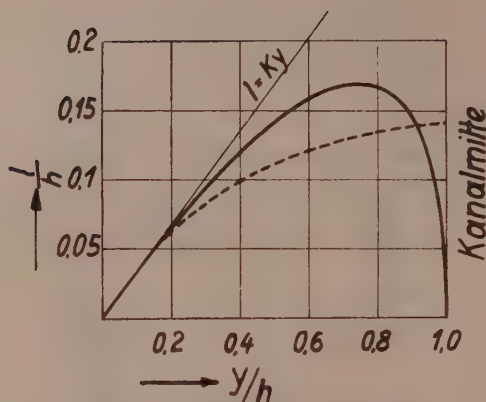


Abbildung 3.

RADSE aus ihren Versuchen mit Hilfe der Formel

$$l = \frac{\sqrt{\tau}}{dU} \frac{dU}{dy}$$

gewonnen haben (in Abb. 3 gestrichelt). Namentlich behaupten diese Autoren, daß die Größe l in Kanalmitte einen konstanten Wert annimmt, während sie nach unserer Rechnung bei $y_1 = \frac{3}{4}h$ einen Höchstwert erreicht und dann für $y_1 = h$ wieder Null wird. Allerdings kann man zwei Bemerkungen nicht unterdrücken: erstens ist die Ermittlung von l infolge Unsicherheit der Differentiation der punktwise aufgenommenen Geschwindigkeitskurve überhaupt sehr schwierig, zweitens rechnen die Herren DÖNCH und NIKURADSE die Mischlänge in der Kanalmitte nach einer erweiterten Formel, deren Legitimität nicht über allen Zweifel erhaben ist. Dabei nimmt man ohne Weiteres an, daß für $y = 0$ $\frac{dU}{dy} = 0$ ist, d. h. die Geschwindigkeitskurve wird am Scheitel etwas geglättet. Unsere Formel liefert für $y = 0$ einen Knick, der natürlich auch ein Zeichen dafür ist, daß der Annäherungsgrad der Rechnung in diesem Punkte nicht ausreicht; merkwürdigerweise zeigt aber die ungeglättete Geschwindigkeitskurve ebenfalls einen endlichen Knick. Ich glaube, daß das Beobachtungsmaterial nicht ausreicht, den Verlauf von l in der Kanalmitte einwandfrei festzulegen.

6. Das Widerstandsgesetz.

Wenn das Geschwindigkeitsgefälle $\frac{dU}{dy}$ sehr groß ist, wie in der Nähe der Wand, so kann unsere Ähnlichkeitsbetrachtung nicht standhalten, da die Vernachlässigung der Zähigkeit nicht mehr berechtigt erscheint. Es kommt darauf an, ob $\mu \frac{dU}{dy}$ neben der kinematischen Schubspannung — *ou r* vernachlässigt werden kann oder nicht. Es ist auch experimentell nachgewiesen worden, daß in der Wandnähe etwas wie eine „Laminarschicht“ existiert und um das Widerstandsgesetz, d. h. den zu einem bestimmten Wert von $\frac{\tau_0}{\rho}$ gehörigen Wert von $U_{\max}$ zu ermitteln, muß man den Anschluß der Geschwindigkeitskurve an die Laminarschicht herstellen.

Bevor eine genauere Theorie des Schwankungsfeldes bekannt ist, können wir etwa nach zwei verschiedenen Überlegungen verfahren, die aber zu demselben plausiblen Ergebnis führen:

a) Wir können annehmen, daß die charakteristische Länge nicht bis zu Null abnimmt, sondern nur bis zu einem Werte, der mit der Dicke der Laminarschicht proportional ist. Wir nehmen an, daß dieser Kleinstwert an der Grenze der Laminarschicht erreicht ist und schließen dann die Laminarschicht an.

Um diesen Gedanken durchzuführen, schließen wir uns eigentlich einem älteren Ideengang G. J. TAYLORS an, der aus Dimensionsgründen geschlossen hat, daß die Wirbelteilung (d. h. die charakteristische Länge) der Turbulenz an der Wand nur von der Schubspannung τ_0 abhängen kann und proportional dem Werte $\sqrt{\frac{\nu}{\tau_0}}$ sein muß.

Setzen wir für diesen Grenzwert: $l = \alpha \sqrt{\frac{\nu}{\tau_0}}$, so er-

halten wir für den entsprechenden Wert von $y = \frac{1}{k} \alpha \nu \sqrt{\frac{\rho}{\tau_0}}$ und für den Wert $U^* = U_{\max} - U(y)$, d. h. für den Geschwindigkeitsunterschied zwischen Kanalmitte und Grenze der Laminarschicht

$$(23) \quad U^* = \frac{1}{k} \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} \left[\log \frac{h \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}}{\frac{\alpha}{k} \nu} + \text{const} \right].$$

Nun müssen wir noch den Geschwindigkeitsunterschied U^{**} zwischen beiden Grenzen der Laminarschicht, d. h. zwischen der Wand und der freien Grenze abschätzen. Da einerseits die Dicke der Laminarschicht $\delta \cong \sqrt{\frac{\nu}{\tau_0}}$ ist, andererseits $\tau_0 = \mu \frac{U^{**}}{\delta}$ gesetzt

werden kann, so erhält man $U^{**} \cong \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}$, so daß wir für die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen Wand und Kanalmitte erhalten

$$(24) \quad U_{\max} = U^* + U^{**} = \frac{1}{k} \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}} \left[\log \frac{h \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho}}}{\nu} + A \right],$$

womit die gesuchte Beziehung aufgestellt ist. Die konstanten k und A sind unabhängig von Dimensionen und Kennzahl.

b) Zu demselben Ergebnis gelangt man, wenn man annimmt, daß nicht die gesamte Schubspannung proportional $\rho l^2 \left(\frac{dU}{dy} \right)^2$ ist, sondern nur der „turbulente Anteil“ $\tau - \mu \frac{dU}{dy}$. Dann kann man l ruhig bis zu Null abnehmen lassen und erhält die Gleichung für die Geschwindigkeitsverteilung in der Nähe der Wand

$$(25) \quad \tau - \mu \frac{dU}{dy} = k^2 y^2 \left(\frac{dU}{dy} \right)^2.$$

So gelangt man zu demselben Ansatz, den Herr WADA¹⁾ benutzt hat um das Widerstandsgesetz abzuleiten in einer schönen Arbeit, welche infolge Veröffentlichung an einer entlegenen Stelle nicht genügend beachtet worden ist. Leider hat Herr WADA den Ansatz als für den gesamten Kanal gültig angesetzt und seine Formeln nehmen dadurch eine etwas zu komplizierte Gestalt an. Eigentlich sind aber die Ergebnisse, die ich in diesem Paragraphen ableite, bereits in jener Arbeit in einer implizierten Form enthalten.

Um das Widerstandsgesetz herzuleiten, führe ich in unwesentlicher Abweichung von den üblichen Parametern die Faktoren

$$(26) \quad R_m = \frac{U_{\max} h}{\nu} \quad \psi = \sqrt{\frac{\tau_0}{\rho \frac{U_{\max}^2}{2}}}$$

1) Journal of Japanese Soc. Naval Arch. 41 (1927), S. 103.

ein. Diese Parameter unterscheiden sich von den in üblicher Weise eingeführten „Kennzahl“ und „Reibungszahl“ darin, daß statt der mittleren Geschwindigkeit die Maximalgeschwindigkeit als Bezugsgröße erscheint.

Alsdann liefert die Gl. (24) die Beziehung

$$(27) \quad \frac{k\sqrt{2}}{\sqrt{\psi}} = \log(R_m \sqrt{\psi}) + A - \frac{1}{2} \log 2$$

oder

$$(28) \quad \frac{k\sqrt{2}}{\sqrt{\nu}} = \log(R_m \sqrt{\psi}) + C.$$

Wir haben die Beziehung zwischen $U_{\max}$ und ψ für den Fall einer ebenen Strömung abgeleitet. Es läßt sich indessen leicht zeigen, daß sie ebenso für kreisförmige Rohre gilt, wobei die Konstante k sogar denselben Wert behält und nur die Konstante C verschieden wird. In der Ableitung ist eben nur das Ergebnis benutzt, daß der Mischweg $k \propto$ Wandabstand beträgt. ferner die Abschätzung der Dicke der Laminarschicht. Es ist jedoch anzunehmen, daß diese Überlegungen für ein kreisförmiges Rohr ebenso gelten. Der weitere Verlauf des Mischweges kommt eben nur in der Konstante C zur Geltung.

In Abbildung 4 habe ich aus verschiedenstem Versuchsmaterial

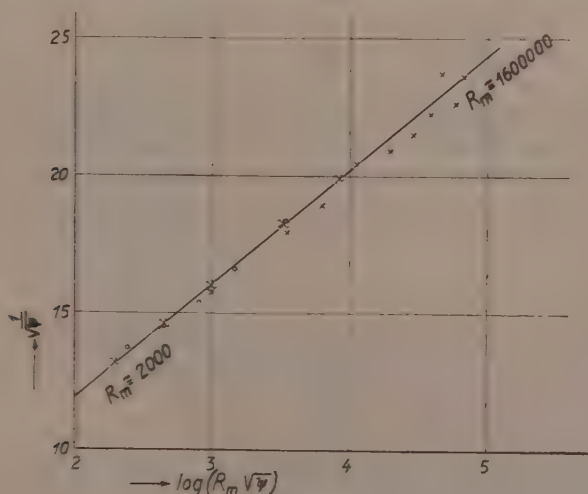


Abbildung 4.

die Werte $\frac{1}{\sqrt{\psi}}$ und $\log_{10} R_m \sqrt{\psi}$ zusammengestellt ($R_m = \frac{U_{\max} r}{\nu}$, r = Rohrhalmmesser)¹⁾. Wie es ersichtlich ist, erhält man zwischen beiden Größen mit sehr guter Annäherung eine lineare Beziehung in einem Bereich, der von $R_m = 2000$ bis $R_m = 1600000$ sich erstreckt. Die beiden Konstanten ergeben sich zu

$$(29) \quad \begin{aligned} k &= 0,38 \\ C &= 1,83. \end{aligned}$$

Die erste Konstante ist, wie ich bereits bemerkt habe, wahrscheinlich eine universelle, während C speziell für Kreisrohre gilt.

7. Die sogenannten Potenzgesetze.

Es ist bekannt, daß das Widerstandsgesetz in ziemlich weiten Kennzahlbereichen durch die Interpolationsformel

$$(30) \quad \psi = \frac{\text{Const}}{R^m}$$

gut wiedergegeben wird. Ist dies aber der Fall, so kann man nach einem von Herrn PRANDTL herrührenden Gedankengang zeigen, daß die Geschwindigkeitsverteilung (von der Wand aus gerechnet) durch die Formel

$$(31) \quad U = \text{const} \sqrt{\frac{\tau_0}{\varrho}} \left(\sqrt{\frac{\tau_0}{\varrho}} \frac{y}{\nu} \right)^{\frac{m}{2-m}}$$

gegeben ist. Die Gültigkeit dieser Potenzformel hört in unmittelbarer Nähe der Wand auf (Einfluß der Laminarschicht), erstreckt sich aber in merkwürdiger Weise nach der anderen Seite fast bis zur Kanalmitte. Der Exponent n nimmt mit wachsender Kennzahl ab (in dem bisher untersuchten Kennzahlbereich etwa von $\frac{1}{7}$ bis $\frac{1}{9,5}$).

Ich glaube, dieses Rätsel hat eine einfache Erklärung.

Die von uns in der vorliegenden Arbeit abgeleiteten Formeln lauten nach leichter Umformung

1) Die Angaben über sehr große REYNOLDSSche Zahlen verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn NIKURADSE, der mir noch nicht publiziertes Material in freundlicher Weise zukommen ließ.

$$(32) \quad \begin{aligned} \text{Widerstandsgesetz:} \quad \frac{1}{\sqrt{\psi}} &= a + b \log(R\sqrt{\psi}) \\ \text{Geschwindigkeitsverteilung:} \quad \frac{U}{\sqrt{\frac{\tau_0}{\varrho}}} &= a' + b' \log\left(\frac{y\sqrt{\frac{\tau_0}{\varrho}}}{\nu}\right). \end{aligned}$$

Nun kann man die beiden Gleichungen (30) und (31), wenn man $n = \frac{m}{2-m}$ setzt, in folgender Form schreiben:

$$(33) \quad \begin{aligned} \text{Widerstandsgesetz:} \quad \frac{1}{\sqrt{\psi}} &= \text{const}(R\sqrt{\psi})^n \\ \text{Geschwindigkeitsverteilung:} \quad \frac{U}{\sqrt{\frac{\tau_0}{\varrho}}} &= \text{const}\left(\frac{y\sqrt{\frac{\tau_0}{\varrho}}}{\nu}\right)^n, \end{aligned}$$

wodurch es klar wird, daß es um die — in der Elementarmathematik durchaus übliche — Annäherung einer logarithmischen Kurve durch höhere Parabeln handelt. Daß der Exponent n mit der Kennzahl abnehmen muß, kann man in folgender Weise einsehen:

Vergleichen wir Strömungszustände in demselben Kanal, die demselben Wert von τ_0 entsprechen und lassen die Zähigkeit variieren, z. B. ν allmählich abnehmen. Man bekommt offenbar dieselbe Geschwindigkeitsverteilung bis zur Stelle, wo die Beeinflussung der Zähigkeit merklich wird. An dieser Stelle setzt eine Art von Laminarschicht an, die Stelle rückt aber mit abnehmender Zähigkeit, d. h. mit wachsender Kennzahl an der Geschwindigkeitsverteilungskurve weiter. Die gemeinsame Verteilungskurve

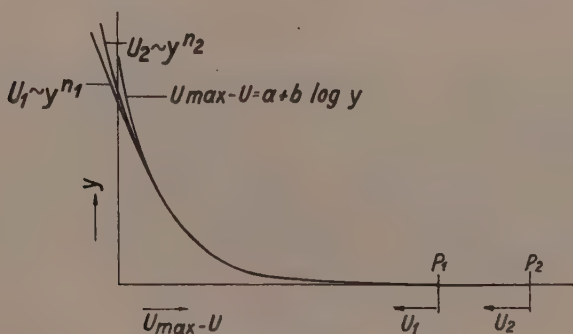


Abbildung 5.

$$y = f(U_{\max} - U),$$

ist -- abgesehen von der Kanalmitte -- eine Exponentialkurve (Abb. 5). Diese soll nun durch eine Folge von Potenzkurven $y = U^{\frac{1}{n}}$ angenähert werden, die die $y = 0$ Achse berühren, wobei der Berührungspunkt allmählich nach rechts rückt: es ist klar, daß dementsprechend $\frac{1}{n}$ zunimmt, bzw. n abnimmt.

8. Rauhigkeit.

Wichtiger als die letzte Bemerkung erscheint mir die Folgerung, die wir bezüglich des Strömungswiderstandes in sehr rauen Rinnen ziehen können. Es ist öfters betont worden, daß für die Vorgänge an rauen Wänden das Verhältnis zwischen der Dicke der Laminarschicht und der mittleren Erhebung der Rauhigkeit maßgebend ist. Ich bezeichne eine Wand sehr rauh, falls die Erhebungen groß sind gegen die Dicke der Laminarschicht; in diesem Falle können wir annehmen, daß der Kleinstwert der charakteristischen Länge l nicht durch die Dicke der Laminarschicht, sondern durch die Abmessungen der Rauheitselemente bedingt ist. Bezeichnen wir daher die mittlere Rauheitserhebung (das charakteristische Längenmaß der Rauhigkeit) mit ε , so können wir den Kleinstwert von l proportional ε setzen und wir erhalten für die Beziehung zwischen Geschwindigkeit in Kanalmitte $U_{\max}$ und Schubspannung an der Wand τ_0 die Beziehung

$$(34) \quad U_{\max} = \frac{1}{k} \sqrt{\frac{\tau_0}{\varrho}} \left(\log \frac{h}{\varepsilon} + \text{const} \right)$$

oder für die Widerstandszahl

$$(35) \quad \frac{k\sqrt{2}}{\sqrt{\psi}} = \log \frac{h}{\varepsilon} + \text{const.}$$

Mit anderen Worten: der Strömungswiderstand gehorcht dem quadratischen Gesetz und der Widerstandsbeiwert hängt nach Gl. (35) von der relativen Rauhigkeit ab. Diese Gleichung läßt eine Kontrolle zu, wenn man Versuche an Rinnen vergleicht, bei denen nur der Abstand der Wände ($2h$) variiert wird, aber die Beschaffenheit der Wände (die Größe ε) konstant bleibt. Dies soll jedoch einer nächsten Arbeit vorbehalten werden.

9. Zusammenfassung.

Ich habe versucht aus rein hydrodynamischen Überlegungen durch Anwendung einer Ähnlichkeitsannahme die Geschwindigkeitsverteilung in einer turbulenten Parallelströmung und das zugehörige Widerstandsgesetz zu ermitteln. Hierdurch wurde einerseits der PRANDTLsche heuristische Ansatz vom Mischweg im Prinzip bestätigt und darüber hinaus für die Abhängigkeit des Mischweges vom Ort eine Beziehung gefunden, so daß die Geschwindigkeitsverteilung rein rechnerisch ermittelt werden konnte. Alsdann wurde das Widerstandsgesetz in ausgezeichneter Übereinstimmung mit der Erfahrung abgeleitet, wobei man bemerken muß, daß sein Gang von der Ähnlichkeitshypothese unabhängig ist; die Folgerungen der Paragraphen 6—8 gelten vielmehr, falls nur der Ansatz vom Mischweg Berechtigung besitzt.

Wenn auch die Bestimmung der charakteristischen „Schwankungslänge“ l mit Hilfe der Ähnlichkeitsannahme sich einigermaßen bewährt hat, müßte die Annahme besser fundiert werden. Es müßte zunächst der Nachweis für die Existenz einer Lösung der Strömungsgleichung erbracht werden, die sich auf eine verhältnismäßig enge „Schwankungsbreite“ beschränkt. Diese Rechnung müßte auch den Wert der Konstante k ergeben. Es ist auch fraglich, ob die Annahme für andere, kompliziertere Fälle sich brauchbar erweist. Ich will besonders betonen, daß sie keineswegs selbstverständlich ist; sie sagt doch aus, daß die Korrelation zwischen den Schwankungsgeschwindigkeiten im ganzen Strömungsfeld identisch, also z. B. von dem Wandabstand — soweit der Einfluß der Zähigkeit ν noch nicht maßgebend ist — unabhängig ist. Man wäre eigentlich geneigt anzunehmen, daß das Gegenteil richtig ist, indem, falls man sich der Wand nähert, die senkrechte Geschwindigkeit v relativ zu der u Komponente — die in die Strömungsrichtung fällt — kleiner wird. Scheinbar ist dies doch nicht der Fall, sonst wäre es nicht möglich den Zustand durch eine einzige Länge und durch die mittlere Größe der Schwankungen festzulegen.

Wie es auch ist, wird vielleicht durch die Heranziehung der Störungsgleichung doch der Weg zu einer rationellen Theorie der Turbulenz eröffnet, zur rationellen Behandlung der vielen mit der Turbulenz zusammenhängenden Probleme: wie die Frage der Oberflächenreibung geschleppter Körper (Theorie der turbulenten Grenzschicht), der Strömung in einer stabilen und labilen Atmosphäre, der Strömung in gekrümmten, in erweiterten und konvergierenden Rohren, der Verbreitung von Strahlen durch turbulente

Reibung (sog. freie Turbulenz) — Probleme, die mit Hilfe halbempirischer, halbtheoretischer Ansätze von den Herren PRANDTL, BETZ, TAYLOR, RICHARDSON u. a. in der letzten Zeit wesentlich gefördert worden sind, wo aber überall der eigentliche Kern des Problems, um die Vorgänge wirklich im Einzelnen beschreiben zu können, noch verborgen liegt. Ferner muß der turbulente Strömungszustand wahrscheinlich auch vom Standpunkt der Schwingungstheorie aus, beleuchtet werden: es müssen die Häufigkeitsverteilung der Störungen, ihre Korrelationen ermittelt werden, vielleicht unter Heranziehung der Wahrscheinlichkeitsrechnung, wie Herr BURGERS und ich in mehreren Arbeiten angestrebt haben. Es scheint, daß die bisherigen statistischen Betrachtungen zu allgemein gehalten sind, daß sie vielleicht auf Strömungszustände zu beschränken wären, die der Störungsgleichung genügen. Ich kann mir sogar denken, daß unsere Ähnlichkeitsannahme sich als eine statistische Aussage deuten läßt, die die Verteilung der Schwankungsunterteilung und der Schwankungsintensität über das gesamte Feld regelt.

Beitrag zum Problem der Adsorptionskatalyse.

Von

M. Born und J. Franck.

Vorgelegt in der Sitzung am 7. März 1930.

Eine Übersicht über den Problemkreis der katalytischen Beschleunigung von Gasreaktionen durch Adsorption ist am besten aus den Verhandlungen der Bunsengesellschaft¹⁾ aus dem Jahre 1929 zu entnehmen. Wir können uns deshalb darauf beschränken, auf die Publikation dieser Verhandlungen in der Zeitschrift für Elektrochemie hinzuweisen und hier nur einige Hauptpunkte zu erwähnen.

1. Voraussetzung für die Adsorptionskatalyse ist die Adsorption aller Molekülsorten, die am chemischen Umsatz beteiligt sind.

2. Die Oberfläche des Katalysators ist nicht gleichmäßig wirksam; es gibt vielmehr aktive Zentren, die mit Störungsstellen im Gitteraufbau der Katalysatorsubstanz identisch zu sein scheinen. (Kanten, Korngrenzen, eingebaute Fremdmoleküle).

3. In der Regel wirken Stoffe mit kleinem Gitterabstand besser als Katalysatoren, als solche mit großem.

Die Hauptgesichtspunkte, die man zur Deutung dieser Ergebnisse herangezogen hat, sind folgende:

Zur Einleitung der meisten chemischen Reaktionen zwischen Molekülen im Gaszustande bedarf es der Zufuhr einer Aktivierungsenergie (ARRHENIUS). Neuere quantenmechanische Untersuchungen, insbesondere von LONDON und HEITLER²⁾, eröffnen ein Verständnis für diese lange bekannte Tatsache. Abgesättigte Moleküle haben um sich herum einen Potentialwall, der auf andere herankommende Moleküle abstoßend wirkt. Die Aktivierungswärme dient dazu, das Überschreiten des Potentialwalles zu ermöglichen; es müssen entweder die Stoßpartner eine hohe kinetische Energie besitzen,

1) Ztschr. f. Elektroch., Heft den Bunsentagung 1929.

2) F. LONDON, Sommerfeldfestschrift 1929.

W. HEITLER, Ber. d. Dtsch. Phys. Ges. 1929.

oder es muß durch Verstärkung der Schwingungsenergie der Stoßpartner die Schwelle erniedrigt werden. Jenseits der Schwelle setzen dann die Anziehungskräfte der Atome, die sich zu den Endprodukten der Reaktion vereinigen sollen, ein. Die Größe der Aktivierungswärme hängt somit eng mit dem Bau der Moleküle der Ausgangs- und Endprodukte zusammen. Jede Verzerrung oder sonstige Veränderung derselben kann also einen starken Einfluß auf die Aktivierungswärme haben. Da der Katalysator die zur Aktivierung benötigte Energie herabsetzt, nimmt man an, daß seine Wirkung in einer Verzerrung der adsorbierten Moleküle besteht, die sie für die Reaktion geeigneter macht. Nach Ansicht einiger Autoren geht die Veränderung so weit, daß man von instabilen Zwischenverbindungen des adsorbierten Gases mit dem Katalysator sprechen kann. Dabei wird sowohl an Verbindungen der Moleküle als solche, als auch an Verbindungen der die Moleküle aufbauenden Atome mit dem Katalysator gedacht. In letzterem Falle würde also das ursprünglich adsorbierte Molekül durch Einwirkung des Katalysators dissoziiert werden¹⁾.

Die aktiven Zentren des Katalysators sind in diesem Bilde Stellen, an denen besonders große Kräfte zwischen den adsorbierten Molekülen und der Oberfläche des Katalysators herrschen. Daß hierzu Kanten oder sonstige Störstellen besonders geeignet sind, wird durch Analogie zu einem Befund von VOLMER über Bildung von Kristallen aus der gasförmigen Phase plausibel gemacht. Nach ihm ist der erste Akt beim Einbau von Atomen in den Kristall eine Adsorption an der Oberfläche, wobei eine Art zweidimensionales Gas entsteht. Der Einbau in das Gitter, also die Ortsfixierung, erfolgt erst, wenn die Atome bis an die Kanten des Kristalls gewandert sind.

Eine Schwierigkeit für die geschilderte Auffassung bereitet die Tatsache, daß die Adsorptionswärmen verhältnismäßig zu klein erscheinen, um die verlangten starken Eingriffe in den Bau der adsorbierten Moleküle zu ermöglichen. Man hilft sich durch die Annahme, daß die Adsorptionswärme an den aktiven Stellen sehr viel größer sei, als die mittlere Adsorptionswärme, und belegt diese Meinung durch die Resultate einiger Messungen der Adsorptionswärmen bei Verwendung sehr kleiner Gasmengen.

Versuche, die Quantenmechanik zur Deutung der Katalyse heranzuziehen, liegen mehrfach vor. So hat HABER²⁾ auf der Tagung

1) Siehe bes. M. POLANYI, Bunsentagung I. c.

2) F. HABER, Bunsentagung I. c.

der Bunsengesellschaft von 1929 darauf hingewiesen, daß zwischen dem Vorgange der chemischen Reaktion und dem der Energieübertragung durch Stoß zwischen Molekülen eine Verwandtschaft bestehen könnte, durch welche die Wirksamkeit eines kleinen Gitterabstandes beim Katalysator verständlich würde. KALLMANN¹⁾ und LONDON haben nämlich gezeigt, daß die Energieübertragung von einem Atom zum andern und die Zunahme der Häufigkeit solcher Prozesse mit abnehmendem Abstände sich nach der Quantenmechanik als Resonanzeffekt deuten lassen. HABER schließt, daß zwischen einem molekularen System und einem zweiten, das der Zuführung von Anregungsenergie bedarf, um in Reaktion zu treten, die Energieübertragung in gleicher Weise durch Annäherung der Reaktionspartner bewirkt werde und daß daher durch Adsorptionsprozesse die Wahrscheinlichkeit der Reaktion sehr erhöht werden könne. Andere Autoren suchen eine Herabsetzung der Aktivierungswärme durch Adsorption quantenmechanisch zu erklären. LANGER²⁾ betrachtet die Aktivierungsenergie so, wie wir es im folgenden auch tun werden, als einen Energiewall, der die beiden reagierenden Teile trennt, und zieht den bekannten quantenmechanischen Satz heran, daß ein solcher Berg kein absolutes Hindernis für die Vereinigung der Teilchen bildet, wie z. B. aus der Theorie des radioaktiven Zerfalls von GAMOW³⁾, CONDON und GURNEY⁴⁾ allgemein bekannt ist. LANGER weist darauf hin, daß eine merkliche Übergangswahrscheinlichkeit durch einen Potentialberg hindurch Gleichheit zweier Energiestufen des Systems vor und nach der Reaktion voraussetzt. Infolge der Adsorption an dem Katalysator werden die im Gaszustande scharfen Energiewerte der Molekeln verschoben und unscharf. Die Wahrscheinlichkeit, daß nunmehr zwei Energiestufen im Ausgangs- und Endprodukt übereinstimmen, wächst somit an und damit die Reaktionswahrscheinlichkeit. ROGINSKY und ROSENKEWITSCH⁵⁾ berichten in einer kurzen Mitteilung in der „Nature“, die nach Fertigstellung unserer Arbeit erschien, von einem Versuch, die Herabsetzung des Energiewalls durch Adsorption quantenmechanisch zu deuten; es scheint darauf herauszulaufen, daß die Adsorption zusammen mit der Dissoziation eines Moleküls in Atome als ein quantenmechanischer Elementarakt aufgefaßt wird, der in

1) H. KALLMANN und F. LONDON, Ztschr. f. phys. Chem. (B) 2, 207, 1929.

2) R. M. LANGER, Phys. Rev. 34, 92, 1929.

3) G. GAMOW, Ztschr. f. Phys. 51, 204, 1928.

4) E. CONDON und S. C. GURNEY, Nature 122, 439, 1928; Phys. Rev. 33, 127, 1929.

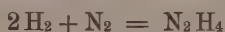
5) ROGINSKY und ROSENKEWITSCH, Nature, 125, 8. März 1930, S. 347, 1930.

Analogie zu andern strahlungslosen Prozessen (Augereffekt etc.) behandelt wird.

Ohne daß wir die Richtigkeit und Bedeutung aller dieser Betrachtungen für den Vorgang der Katalyse bezweifeln wollen, möchten wir hier die Aufmerksamkeit auf einen anderen Umstand richten, der, wie wir glauben, eine wesentliche Rolle bei der Katalyse spielen muß: nämlich die einfache Tatsache, daß durch die Adsorption eine langdauernde Nachbarschaft der Reaktionspartner hergestellt wird. Warum tritt denn im Gaszustande der quantenmechanische Effekt des Durchbruchs durch eine Energieschwelle nicht in Wirksamkeit? Einfach, weil die Zeiten eines gaskinetischen Zusammenstoßes (etwa 10^{-18} sec) viel zu kurz sind. Nach allgemeinen quantenmechanischen Sätzen wächst nämlich bei einer plötzlich einsetzenden Störung die Wahrscheinlichkeit einer durch die Störung erzeugten Zustandsänderung zunächst proportional dem Quadrate der Einwirkungsdauer an, um dann allmählich eine periodische Funktion der Zeit zu werden. Da die Stoßdauer kurz gegen die Periode (wir legen unserer Rechnung nachher 1 sec zu Grunde) ist, besteht eine verschwindend geringe Wahrscheinlichkeit, daß selbst bei großer Gasdichte, also zahlreichen Stößen, ein merklicher Umsatz eintritt. Nach der Adsorption aber bilden beide Reaktionspartner eine Art monomolekulare Haut; diese wird besonders an den „aktiven Zentren“ gut ausgebildet und die Abstände der Molekeln werden von der Größenordnung der gaskinetischen Stoßdurchmesser sein, und vermutlich um so kleiner, je kleiner der Gitterabstand der Unterlage ist. Die Hauptsache aber ist, daß diese Haut lange Zeit (Größenordnung von Sekunden) besteht. In dieser Zeit wird die quantenmechanische Wahrscheinlichkeit bereits in den periodischen Verlauf eingetreten sein (den sie allerdings in Wirklichkeit nur bei völliger Abwesenheit von Störungen beibehält). Ist etwa die Periode gleich 1 sec, so ist die Übergangswahrscheinlichkeit bei n gleichzeitig stattfinden Stößen von der (kurzen) mittleren Dauer $\tau = 10^{-13}$ sec gleich $n(2\pi\tau)^2$. Nimmt man an, daß die Atome den 1000. Teil ihrer Bahn als im Zustande des Zusammenstoßes betrachtet werden können (was bereits einer ansehnlichen Dichte entspricht), setzt man also $n\tau = 10^{-3}$, so wird die Ausbeute im Gaszustande $(2\pi)^2 \cdot 10^{-3} \tau = 4 \cdot 10^{-16}$, gegenüber der Ausbeute 1 im adsorbierten Zustande. Eine strenge Berechnung der infolge der Adsorption eintretenden Übergangswahrscheinlichkeiten läßt sich nicht durchführen. Man wird sich deshalb darauf beschränken müssen, zu untersuchen, ob bei plausiblen Annahmen über Höhe und Breite

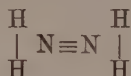
des Potentialwalles die Durchgangshäufigkeit von Atomen von der Größenordnung 1 pro Sekunde wird.

Wir haben als Rechenbeispiel

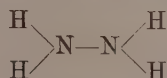


genommen, einmal weil die katalytische Ammoniaksynthese, die wohl über Hydrazin-Bildung geht, wegen ihrer großen Bedeutung sehr häufig untersucht worden ist, und zweitens, weil die hier in die Rechnung eingehenden Größen zum Teil bekannt sind und, soweit das nicht der Fall ist, vorläufig, bis die entsprechenden Messungen vorliegen, sich abschätzen lassen. Wir möchten jedoch betonen, daß die Rechnung gegen die in sie eingehenden Ungenauigkeiten so empfindlich ist, daß man zur Zeit nicht sicher feststellen kann, ob unser Prozeß speziell bei der Ammoniaksynthese einen entscheidenden Einfluß hat. Wir halten aber die Rechnung für sicher genug, um zu behaupten, daß zum mindesten neben den andern schon in der Literatur diskutierten Einflüssen zur Herabsetzung der Potentialschwelle der Einfluß der Adsorptionszeit auf die Wahrscheinlichkeit des quantenmechanischen Durchgangs durch die Schwelle berücksichtigt werden muß.

Die Bildung von Hydrazin denken wir uns schematisch so: Ein Molekül N_2 und zwei benachbarte Moleküle H_2 seien an der Oberfläche etwa in dieser Anordnung adsorbiert:



Der chemische Vorgang besteht im Auseinanderbrechen zweier N—N-Bindungen und der H—H-Bindungen, die durch N—H-Bindungen ersetzt werden, sodaß diese Konfiguration entsteht:



Dabei rücken die N-Atome auseinander. Dieser Vorgang ist es, der nach der gewöhnlichen Mechanik eine Aktivierungswärme zur Überwindung eines Energiewalles zwischen den beiden Gleichgewichtslagen erfordern würde. An die Stelle tritt der quantenmechanische Durchgang durch den Wall. Um die Wahrscheinlichkeit dieses Vorganges abschätzen zu können, müssen wir uns für den Verlauf der Energiekurve ein konkretes, möglichst einfaches Bild machen. Vor dem Einsetzen der Reaktion schwingen die Stickstoffatome im Stickstoffmolekül mit dreifacher Bindung gegeneinander; die Ruhelage sei der Nullpunkt 0 und die Frequenz ν_1 .

Als Wert von ν_1 nehmen wir die Grundschiwingung des N_2 -Moleküls ($\nu_1 = 6,9 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$). Die wirkliche Potentialkurve des N_2 ist zwar bekannt (sie entspricht bei wachsender Anregung anharmonischen Schwingungen); um die Rechnung zu vereinfachen, ersetzen wir sie durch das Potentialgesetz einer harmonischen Schwingung, d. h. eine Parabel, deren Krümmung sich aus ν_1 berechnet.

Nach der Reaktion schwingen die NH_2 -Gruppen mit einer einfachen N—N-Bindung gegeneinander und zwar um eine Ruhelage P, die um a gegen O verschoben ist. Das Minimum der Energie liegt dabei um den Betrag U der Wärmetönung der Reaktion ($\text{N}_2 + 2 \text{H}_2 = \text{N}_2\text{H}_4 + U$) tiefer. Die Grundschiwingung setzen wir gleich $\nu_2 = 3,3 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$; dieser Wert ist geschätzt nach dem Verfahren von DADIEU und KOHLRAUSCH¹⁾. Auch den Wert von U konnten wir nur abschätzen aus der Wärmetönung der Ammoniakzersetzung und den bekannten Werten der Dissoziationsarbeit von N_2 und H_2 . Da U sicher zwischen 20 und 60 kcal liegt, ist die folgende Rechnung für beide Grenzen durchgeführt worden. Auch bei der Schwingung der NH_2 -Gruppen haben wir für den Energieverlauf eine Parabel zu Grunde gelegt.

Wir vernachlässigen nun weiter die Veränderung der schwingenden Masse durch Anlagerung der H-Atome, da hierdurch die Größenordnung, auf die es uns nur ankommt, nicht verändert wird.

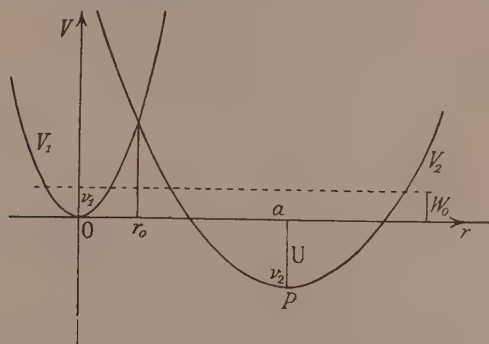
Die beiden Parabeln schneiden sich in einem Punkt mit der Abszisse r_0 . Die besprochene Vereinfachung der Potentialkurve (Zusammensetzung aus beiden Parabelstücken) wirkt in dem Sinne, daß die berechnete Übergangswahrscheinlichkeit zu gering ausfällt; denn die wirklich vorliegende Anharmonizität beider Schwingungen würde zu einem tiefer gelegenen Schnittpunkt führen.

Wegen der durch die Adsorption bedingten Koppelung der Schwingungen mit denen der Katalysatorsubstanz sind die Schwingungen nicht scharf gequantelt, sodaß man ein Energieniveau W_0 von gleicher Höhe für beide getrennte Potentialkurven annehmen darf. Dann läßt sich die Rechnung in ähnlicher Weise durchführen, wie es HUND für den Fall eines symmetrischen Potentialverlaufs ($\nu_1 = \nu_2$, $U = 0$) durchgeführt hat; die Methode muß aber ein wenig abgeändert werden und schließt sich an das Verfahren an, mit dem der eine von uns die Theorie des Kernzerfalls von GAMOW und CONDON und GURNEY behandelt hat²⁾.

1) A. DADIEU u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Die Naturwissensch. 18, 154, 1930; Chem. Ber. 63, 251, 1930.

2) M. BORN, Z. f. Phys. 58, 306, 1929.

Wir berechnen die Aufspaltung des gemeinsamen Energiewertes W_0 , die durch die Endlichkeit der Schwelle eintritt; die Größe der Aufspaltung dividiert durch h liefert die Schwebungsfrequenz, und diese ist reziprok zur Zeit T , in der die Umsetzung zu erwarten ist. Hierbei wird der Vorgang als periodisch idealisiert; in Wirklichkeit wird aber die einmal eingetretene Hydrazinbildung nicht zurückgehen, da der Energiebetrag U allmählich an die Unterlage abgeführt werden wird.



Figur 1.

Die Näherungspotentiale (Parabeln) bezeichnen wir vorläufig mit $V_1(r)$, $V_2(r)$. Ist T die kinetische Energie, so genügen die Schwingungen bei O und P den SCHRÖDINGERSCHEN Gleichungen

$$(1) \quad (T + V_1 - W_m) u_m = 0 \quad (T + V_2 - W_\mu) v_\mu = 0.$$

Die Schwingungsgleichung für das wirkliche Problem ist

$$(2) \quad (T + V - E) \psi = 0,$$

wo

$$V = \begin{cases} V_1 & \text{für } r < r_0 \\ V_2 & \text{für } r > r_0. \end{cases}$$

Wir suchen sie durch den Ansatz

$$(3) \quad \psi(r) = \sum a_m u_m(r) + \sum b_\mu v_\mu(r)$$

zu lösen¹⁾. Dann erhält man für die a_m , b_μ bei Vernachlässigung kleiner Größen die Gleichungen

$$(4) \quad \begin{aligned} a_l (W_l - E) + \sum_\mu b_\mu F_{l\mu}^{(1)} &= 0 \\ b_\lambda (W_\lambda - E) + \sum_m a_m F_{m\lambda}^{(2)} &= 0, \end{aligned}$$

1) S. hierzu die oben zitierte Arbeit von M. BORN.

wo die Koeffizienten folgende Matrixelemente sind:

$$(5) \quad \begin{aligned} F_{\mu l}^{(1)} &= \int_{-\infty}^{r_0} (V_2 - V_1) v_{\mu} u_l^* dr \\ F_{m \lambda}^{(2)} &= \int_{r_0}^{\infty} (V_1 - V_2) u_m v_{\lambda}^* dr. \end{aligned}$$

Wie oben begründet, nehmen wir an, es gebe ein gleich hohes Energieniveau der ungekoppelten Schwingungen:

$$(6) \quad W_l = W_{\lambda} = W_0;$$

die zugehörigen Amplituden sind

$$\begin{aligned} \text{links} \quad a_l^0 &\neq 0, \quad a_k^0 = 0 \quad \text{für } k \neq l \\ \text{rechts} \quad b_{\lambda}^0 &\neq 0, \quad b_{\kappa}^0 = 0 \quad \text{für } \kappa \neq \lambda. \end{aligned}$$

Die gestörte Schwingung wird daher in erster Näherung die Form

$$\begin{aligned} a_l &= x, \quad a_k = 0 \quad k \neq l \\ b_{\lambda} &= y, \quad b_{\kappa} = 0 \quad \kappa \neq \lambda \end{aligned} \quad E = W_0 + E'$$

haben und den Gleichungen

$$\begin{aligned} x E' - F_{\lambda l}^{(1)} y &= 0 \\ y E' - F_{l \lambda}^{(2)} x &= 0 \end{aligned}$$

genügen. Daraus erhält man die Energieaufspaltung

$$E' = \pm \sqrt{F_{\lambda l}^{(1)} F_{l \lambda}^{(2)}}$$

und die Schwebungsfrequenz

$$(7) \quad \Delta \nu = \frac{1}{h} (E'_+ - E'_-) = \frac{2}{h} \sqrt{F_{\lambda l}^{(1)} F_{l \lambda}^{(2)}}.$$

Zur Ausrechnung der Größen (5) setzen wir

$$(8) \quad V_1 = 2\pi^2 \nu_1^2 \mu r^2, \quad V_2 = 2\pi^2 \nu_2^2 \mu (r-a)^2 - U,$$

wo ν_1, ν_2 die Schwingungsfrequenzen der ungestörten Oszillatoren, μ die effektive Masse des schwingenden Teilchens sind. Um mit dimensionslosen Größen zu rechnen, setzen wir

$$(9) \quad \begin{aligned} P &= 4\pi^2 \mu a^2 \nu^2, \quad \nu = \nu_1 + \nu_2, \quad \alpha = \frac{\nu_1}{\nu}, \quad \beta = \frac{\nu_2}{\nu}, \\ \varrho &= \frac{r}{a}, \quad u = \frac{U}{P}, \quad \alpha + \beta = 1. \end{aligned}$$

Im folgenden wird vorausgesetzt, daß

$$(10) \quad u \ll 1, \quad \frac{h\nu}{P} \ll 1$$

ist.

Dann wird

$$V_1 = P \frac{\alpha^2 \varrho^3}{2}, \quad V_2 = P [\frac{1}{2} \beta^2 (1 - \varrho)^2 - u].$$

Die Eigenfunktionen des Oszillators sind

$$u_n = \frac{1}{N_n} H_n(\xi) e^{-\frac{\xi^2}{2}}, \quad N_n = \sqrt{2^n n!} \sqrt{\frac{\pi}{A}}, \quad A = \frac{4\pi^2 \mu \nu}{h}$$

wo in V_1 bzw. V_2 natürlich statt ν ν_1 bzw. ν_2 und

$$\xi = \sqrt{\frac{P\alpha}{h\nu}} \varrho \quad \text{bzw.} \quad = \sqrt{\frac{P\beta}{h\nu}} (\varrho - 1)$$

zu setzen ist. Daher wird mit $\varrho_0 = \frac{r_0}{a}$

$$(11) \quad F_{nm}^{(1)} = \frac{P\alpha}{N_n N_m} \int_{-\infty}^{\varrho_0} H_m \left(\sqrt{\frac{P\alpha}{h\nu}} \varrho \right) H_n \left(\sqrt{\frac{P\beta}{h\nu}} (\varrho - 1) \right) F(\varrho) e^{-\frac{P}{h\nu} f(\varrho)} d\varrho,$$

wo

$$(12) \quad f(\varrho) = \frac{1}{2} \{ \alpha \varrho^2 + \beta (\varrho - 1)^2 \}, \quad F(\varrho) = V_1 - V_2$$

gesetzt ist; und $F_{mn}^{(2)}$ ist dasselbe Integral zwischen den Grenzen ϱ_0 und ∞ .

Schreibt man den Integranden in der Form $e^{-\Phi(\varrho)}$, so trägt nur die Umgebung des Minimums von Φ merklich zum Werte des Integrals bei. Dabei kann man die beiden HERMITESCHEN Polynome in dieser Umgebung als nahezu konstant ansehen und durch Mittelwerte ersetzen, weil die Stelle ϱ_0 außerhalb des Bereiches ihrer Nullstellen (Schwingungsbereiche) liegt. Wir wollen sie außerdem noch ganz roh durch die höchsten Potenzen, $H_n \simeq (2\xi)^n$, ersetzen. Setzen wir

$$(13) \quad C = 2^{n,m} \frac{Pa}{N_n N_m} \left(\frac{P}{h\nu} \right)^{\frac{n+m}{2}} \alpha^{\frac{m}{2}} \beta^{\frac{n}{2}} \bar{\varrho}^m (\bar{\varrho} - 1)^n,$$

wo $\bar{\varrho}$ ein geeigneter Mittelwert ist, so wird

$$(14) \quad F_{nm}^{(1)} = C \int_{-\infty}^{\varrho_0} F(\varrho) e^{-\frac{P}{h\nu} f(\varrho)} d\varrho.$$

$F(\varrho)$ darf man nicht durch einen Mittelwert ersetzen, da es für $\varrho = \varrho_0$ verschwindet (also $\ln F(\varrho_0) = \infty$).

Man setze nun

$$\varphi(\varrho) = \frac{P}{h\nu} f(\varrho) - \ln F(\varrho)$$

und suche die Minima von $\varphi(\varrho)$ in der Nähe von ϱ_0 ; es gibt deren zwei, eines rechts, eines links von ϱ_0 , deren Lage durch ϱ_1, ϱ_2 gegeben sei:

$$(15) \quad \varphi'(\varrho_1) = 0, \quad \varphi'(\varrho_2) = 0.$$

Dann wird bei ϱ_1

$$\varphi(\varrho) = \varphi(\varrho_1) + \frac{1}{2} \varphi''(\varrho_1)(\varrho - \varrho_1)^2 + \dots$$

und man hat näherungsweise

$$\begin{aligned} F_{\text{min}}^{(1)} &= C \int_{-\infty}^{\varrho_0} e^{-\varphi(\varrho)} d\varrho = C e^{-\varphi(\varrho_1)} \int_{-\infty}^{\varrho_0} e^{-\frac{\varphi_1''}{2}(\varrho - \varrho_1)^2} d\varrho \\ &= C e^{-\varphi(\varrho_1)} \sqrt{\frac{2\pi}{\varphi_1''}}, \end{aligned}$$

ebenso

$$F_{\text{min}}^{(2)} = C e^{-\varphi(\varrho_2)} \sqrt{\frac{2\pi}{\varphi_2''}},$$

also schließlich nach (7)

$$(17) \quad \Delta\nu = \frac{2C}{h} \frac{\sqrt{2\pi}}{\sqrt{\varphi_1''\varphi_2''}} e^{-\frac{1}{2}(\varphi_1 + \varphi_2)}.$$

Bei der wirklichen Ausrechnung wählt man am besten $\bar{\varrho}$ als Wurzel der Gleichung $f'(\bar{\varrho}) = 0$, also

$$(18) \quad \bar{\varrho} = \beta, \quad 1 - \bar{\varrho} = \alpha.$$

Für den Schnittpunkt der Parabeln, $F(\varrho_0) = 0$, erhält man angenähert

$$(19) \quad \varrho_0 = \bar{\varrho} - \frac{u}{\alpha\beta},$$

für die Stellen der Minima

$$\begin{aligned} (20) \quad \varrho_1 &= \bar{\varrho} - \frac{u}{2\alpha\beta} (\sqrt{1+\gamma^2} + 1) = \varrho_0 - \frac{u}{2\alpha\beta} (\sqrt{1+\gamma^2} - 1), \\ \varrho_2 &= \bar{\varrho} + \frac{u}{2\alpha\beta} (\sqrt{1+\gamma^2} - 1) = \varrho_0 + \frac{u}{2\alpha\beta} (\sqrt{1+\gamma^2} + 1), \end{aligned}$$

wo

$$(21) \quad \gamma^2 = \frac{h\nu}{P u^2} \alpha^2 \beta^2$$

gesetzt ist. Endlich wird angenähert

$$(22) \quad \begin{aligned} \varphi_1 + \varphi_2 &= \frac{P}{h\nu} \alpha \beta - \ln \frac{1}{4} \frac{h\nu}{P} \alpha^2 \beta^2, \\ \varphi_1'' \cdot \varphi_2'' &= \left(\frac{P}{h\nu} \right)^2 \left(25 + \frac{16}{\gamma^2} \right). \end{aligned}$$

Somit erhalten wir schließlich:

$$(23) \quad \frac{\Delta\nu}{\nu} = \sqrt{\frac{2^{n+m+1}}{n! m!}} \alpha^{\frac{m}{2} + n + \frac{5}{4}} \beta^{\frac{n}{2} + m + \frac{5}{4}} \frac{n+m+1}{2} \left(\frac{P}{h\nu} \right)^{\frac{n+m+1}{2}} e^{-\frac{1}{2} \frac{P}{h\nu} \alpha \beta}.$$

Wenn die linke Schwingung etwa 1-quantig angeregt ist, $m = 1$, so erhalten wir für das Verhältnis der Schwebungsdauer

$$T = \frac{1}{\Delta\nu}$$

zur Dauer der Eigenschwingung

$$(24) \quad \frac{T}{\tau} = \frac{\nu}{\Delta\nu} = \sqrt{\frac{n!}{2^{n+1}}} \frac{\sqrt[4]{25 + \frac{16 P n^2}{h\nu \alpha^2 \beta^2}}}{\alpha^{\frac{n}{2} + \frac{7}{4}} \beta^{\frac{n}{2} + \frac{9}{4}}} \left(\frac{P}{h\nu} \right)^{\frac{n}{2} + 1} e^{\frac{1}{2} \frac{P}{h\nu} \alpha \beta}.$$

Hier kann man noch statt P die Höhe der Schwelle einführen, die als Schnitthöhe der Parabeln den Wert

$$(25) \quad V_0 = P \frac{\alpha^2 \varrho_0^2}{2} \simeq P \frac{\alpha^2 \bar{\varrho}^2}{2} = \frac{1}{2} P \alpha^2 \beta^2$$

hat.

Drückt man a in $\text{\AA}$ -Einheiten, ν in 10^{13} sec, Energie in kcal pro Mol aus, so wird

$$h\nu = 0,94\nu, \quad P = 66\mu\alpha^2\nu^2,$$

wo

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

das „effektive“ Atomgewicht, also bei zwei gleichen, gegeneinander schwingenden Atomen gleich dem halben Atomgewicht ist.

Gemäß unsern Annahmen schwingen zwei Stickstoffatome gegen einander; also ist $\mu = 7$. Für die Frequenzen haben wir oben angenommen

$$\nu_1 = 6,9 \quad \nu_2 = 3,3 \quad \text{also } \nu = 10,2.$$

Die Quantenzahl n folgt aus der Energiegleichung (6), die ausführlich

$$\frac{3}{2} h \nu_1 = (n + \frac{1}{2}) h \nu_2 - U$$

lautet, oder bei großen n angenähert

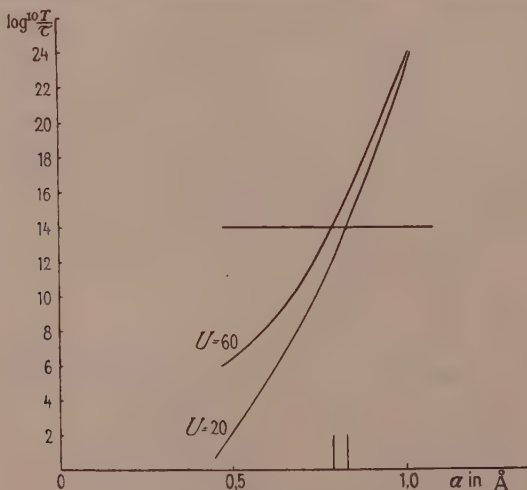
$$n = \frac{U}{h \nu_2}.$$

Für U fanden wir durch Abschätzung Werte zwischen 20 und 60 kcal; daher haben wir für n Werte zwischen 7 und 20. Wir rechnen mit diesen Grenzwerten weiter. Man erhält aus (24) angenähert

$$\text{für } U = 20, \quad n = 7: \quad \log^{10} \frac{T}{\tau} = 31,6 a^2 - 9 \log^{10} a - 8,5,$$

$$\text{für } U = 60, \quad n = 20: \quad \log^{10} \frac{T}{\tau} = 31,6 a^2 - 22 \log^{10} a - 8,0.$$

In der Figur 2 sind diese Funktionen von a aufgetragen, außer-



Figur 2.

dem eine horizontale Gerade bei $\log^{10} \frac{T}{\tau} = 14$; da $\tau = \frac{1}{\nu} = 10^{-14}$, so schneidet diese Gerade die Kurven dort, wo $T = 1$ ist. Man sieht, daß Perioden von der Größenordnung 1 sec Abstandsänderungen der Stickstoffkerne im Betrage von $0,8 \text{ \AA}$ entsprechen.

a	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
$U = 20, \log^{10} \frac{T}{\tau}$	2,1	4,9	8,4	12,6	17,6	23,1
$U = 60, \log^{10} \frac{T}{\tau}$	6,5	8,2	10,7	14,4	18,7	23,6

Da der Kernabstand im nichtschwingenden N_2 $1,25 \text{ \AA}$ beträgt, so würde ein Hydrazinmolekül mit einem N_2 -Kernabstand von $2,85 \text{ \AA}$ sich ohne weitere Aktivierungswärme bilden können. Unter Berücksichtigung der von uns vernachlässigten Umstände würde dieser Abstand größer herauskommen. Der wirkliche Abstand scheint bisher nicht gemessen zu sein. Sollte er wesentlich größer sein, so würde die quantenmechanische Übergangsmöglichkeit allein nicht ausreichen, eine Aktivierungswärme völlig zu vermeiden. Das Beispiel dürfte genügen, um zu zeigen, daß man bei der Adsorptionskatalyse die quantenmechanische Kernverschiebung zum mindestens neben den andern Einflüssen zu berücksichtigen hat.

Herrn Dr. W. HEITLER sind wir zu großem Danke verpflichtet für viele Anregungen, die er uns bei der Diskussion dieser Probleme zu Teil werden ließ, sowie für die kritische Durchsicht der Rechnungen.

Zur Temperaturbestimmung der Sterne.¹⁾

Von

H. Kienle-Göttingen.

Vorgelegt von J. FRANCK in der Sitzung am 7. März 1930.

1. Wir haben grundsätzlich zu unterscheiden zwischen der wahren Temperatur der Sternmaterie — etwa definiert durch die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle — und der effektiven Temperatur der Sternstrahlung. Nur diese ist bis zu einem gewissen Grade der Beobachtung unmittelbar zugänglich, während jene, als mittlere Temperatur einer bestimmten Schicht — etwa der Sternmaterie oder als Temperatur der Photosphäre oder der Oberfläche — eine Theorie des Sternaufbaus voraussetzt. Im Folgenden soll nur von der effektiven Temperatur der Sternstrahlung die Rede sein. Von den für nichtschwarze Strahler möglichen Temperaturdefinitionen scheiden praktisch die aus, bei denen absolute Energiemessungen vorausgesetzt werden müssen, da solche vorerst außer bei der Sonne nur mit den allergrößten instrumentellen Hilfsmitteln bei wenigen Sternen und mit sehr beschränkter Genauigkeit zu erlangen sind. Es sind dies die „schwarze Temperatur“ T und die „Strahlungstemperatur“ S , definiert durch

$$(1) \quad J(\lambda) d\lambda = E(\lambda, T) d\lambda$$

$$(2) \quad \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} J(\lambda) d\lambda = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} E(\lambda, S) d\lambda$$

$$(3) \quad \pi \int_0^{\infty} J(\lambda) d\lambda = \sigma \cdot S^4,$$

$J(\lambda) d\lambda$ die pro Flächeneinheit im Wellenlängenbereich $\lambda, \lambda + d\lambda$ emittierte Energie, E die Plancksche Funktion. (2) geht in der Grenze für $\lambda_1 = \lambda_2$ in (1) über, für $\lambda_1 = 0$ und $\lambda_2 = \infty$ in (3).

Wir müssen daher eine der Pseudotemperaturen wählen, indem wir nur Gebrauch machen von der relativen Intensitätsverteilung

1) Spektralphotometrische Untersuchungen I.

im Spektrum, gehen also aus von der Definition der Farbtemperatur F im weitesten Sinn, entsprechend

$$(4) \quad J(\lambda) d\lambda = a(\lambda) \cdot E(\lambda, F) d\lambda \\ \lambda_1 < \lambda < \lambda_2,$$

$a(\lambda)$ das Farbemissionsvermögen, das für ideale Graustrahler von der Wellenlänge unabhängig ist. Für Selektivstrahler hat die Definition nur dann einen Sinn, wenn a in ganz bestimmter Weise von λ abhängt; wenn nämlich

$$(5) \quad a(\lambda) = e^{\frac{1}{\lambda} \left(\frac{c_2}{T} - \frac{c_2}{F} \right)} \left[1 + \chi \left(\lambda, \frac{c_2}{T}, \frac{c_2}{F} \right) \right].$$

χ ist eine nur wenig von Null verschiedene, im Bereich der Gültigkeit des WIENSchen Gesetzes verschwindende Größe. Die Berechnung der Farbtemperatur aus beobachteten Intensitätsverteilungen, wobei offenbar nur die Abhängigkeit von λ richtig ermittelt werden muß (da eine konstante Schwächung die Strahlung nur „grauer“ macht und für Graustrahler $F = T_v$ ist), führt auf das Minimumproblem

$$(6) \quad \delta \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} [J(\lambda) - a(\lambda) \cdot E(\lambda, F)]^2 d\lambda = 0,$$

das man auf dem Wege schrittweiser Näherungen lösen wird.

Bei der Anwendung auf die Bestimmung von Farbtemperaturen der Sterne ist noch ein Punkt zu beachten. Die beobachtete Strahlung setzt sich zusammen aus Strahlungen, welche die Sternoberfläche unter verschiedenen Winkeln verlassen. Bezeichnet man die unter dem Winkel ϑ gegen die Normale austretende Strahlung mit $J(\lambda, \vartheta)$, so beobachten wir

$$(7) \quad \pi J(\lambda) = 2\pi \int_0^{\pi/2} J(\lambda, \vartheta) \sin \vartheta \cos \vartheta d\vartheta = \pi J(\lambda, 0) \int_0^{\pi/2} q \cdot \sin 2\vartheta d\vartheta.$$

q mißt die Randverdunkelung und hängt von λ ab. Bei der Sonne kann diese Funktion durch Verteilung der Meßpunkte über die Scheibe bestimmt und damit die scheinbare Farbtemperatur in ihrer Abhängigkeit von ϑ ermittelt werden. Indem wir den für Sterne des gleichen Aufbaus (Strahlungsgleichgewicht) gleichen Einfluß der Randverdunkelung mit dem Farbemissionsvermögen $a(\lambda)$ in eine einzige Funktion $\psi(\lambda)$ zusammenziehen, an Stelle von F schlechthin T schreiben, leiten wir aus (4) die zur Temperaturbestimmung ge-

eignete Gleichung ab:

$$(8) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dm}{d\frac{1}{\lambda}} = -2.5 \text{ Mod } \frac{d \ln J(\lambda)}{d\frac{1}{\lambda}} \\ = -1.086 \left[5\lambda - \frac{d \ln \psi(\lambda)}{d\frac{1}{\lambda}} + \frac{c_2}{T} \frac{1}{1 - e^{-\frac{1}{\lambda} \frac{c_2}{T}}} \right] \end{array} \right.$$

Mit den Abkürzungen

$$(9) \quad \left\{ \begin{array}{l} \tau\left(\frac{1}{\lambda}, \frac{c_2}{T}\right) = \frac{c_2}{T} \left(1 - e^{-\frac{1}{\lambda} \frac{c_2}{T}}\right)^{-1} \\ \alpha(\lambda) = -\left[5\lambda + \frac{d \ln \psi(\lambda)}{d\frac{1}{\lambda}}\right] \\ g\left(\frac{1}{\lambda}\right) = 0.922 \cdot \frac{dm}{d\frac{1}{\lambda}} \end{array} \right.$$

geht (8) über in

$$(10) \quad g\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \alpha(\lambda) + \tau\left(\frac{1}{\lambda}, \frac{c_2}{T}\right).$$

Bezeichnet man mit $\Delta g = g_1 - g_2$ den relativen Gradienten der Intensitätsverteilungen zweier Sterne, gewonnen aus der Tangente an die Kurve der als Funktion von $1/\lambda$ aufgetragenen spektralen Größenunterschiede, mit $\Delta \alpha$ entsprechend die Unterschiede der zugehörigen Funktionswerte α , so gilt

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta g\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \Delta \alpha(\lambda) + \tau\left(\frac{1}{\lambda}, \frac{c_2}{T_1}\right) - \tau\left(\frac{1}{\lambda}, \frac{c_2}{T_2}\right) \\ \Delta \alpha(\lambda) = -\frac{d}{d\frac{1}{\lambda}} (\ln \psi_1 - \ln \psi_2). \end{array} \right.$$

Fürs erste werden wir die Annahme machen, daß a und g für alle Sterne die gleichen Funktionen von λ sind, also setzen

$$(12) \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta g\left(\frac{1}{\lambda}\right) = \frac{d \Delta m}{d\frac{1}{\lambda}} = \tau_1 - \tau_2 \\ \tau = \frac{c_2}{T} \left(1 - e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}\right)^{-1} \end{array} \right.$$

Bei der hier gewählten Definition hat Δg das gleiche Vorzeichen wie die Differenz der in üblicher Weise definierten Farbenindizes, ist also positiv, wenn der Stern 1 niedrigere Temperatur hat als 2. τ ist in erster Näherung und in der Grenze für große $c_2/\lambda T$ genau gleich dem Werte von c_2/T . Über die Werte des Korrekturfaktors, der die Abweichungen des PLANCKschen vom WIENSchen Gesetze berücksichtigt, gibt die folgende kleine Tabelle der Funktionswerte $(1 - e^{-c_2/\lambda T})^{-1}$ Aufschluß.

$c_2/\lambda T$ $1/\lambda$	0.20	0.60	1.00	1.40	1.80	2.20	$\lambda \cdot 10^4$
1.50	3.857	1.685	1.287	1.140	1.072	1.039	0.667
2.00	3.033	1.431	1.156	1.065	1.028	1.012	.500
2.50	2.541	1.287	1.089	1.031	1.012	1.004	.400
3.00	2.216	1.198	1.052	1.015	1.005	1.001	.333
T	71600	23800	14300	10200	8000	6500	

Tabelle 1. Werte der Funktion $(1 - e^{-c_2/\lambda T})^{-1}$.

$c_2/\lambda T$ werden wir stets in Einheiten von 10^4 , $1/\lambda$ in Einheiten von 10^{-4} angeben. In dem Wellenlängenbereich $1.50 < 1/\lambda < 3.00$, der für Sternbeobachtungen praktisch fast ausschließlich in Frage kommt, erreicht die Korrektursgröße nur für Temperaturen über 10000° merkliche Werte.

Die Beobachtungen liefern die Werte $\Delta m = m_1 - m_2$ als Funktion von $1/\lambda$. Aus diesen ist der relative Gradient Δg für verschiedene Werte von $1/\lambda$ abzuleiten. Darf man für beide Sterne schwarze bzw. graue Strahlung voraussetzen, dann müssen sich die Δm über einen weiten Wellenlängenbereich mit großer Annäherung durch einen konstanten mittleren Gradienten darstellen lassen. Um den Grad dieser Annäherung zu überblicken, rechnen wir den Anschluß zweier Sterne extremer Temperaturen einmal nach der genauen Beziehung

$$(13) \quad \Delta m = m_1 - m_2 = 2.5 \text{ Mod } [\ln(e^{c_2/\lambda T_1} - 1) - \ln(e^{c_2/\lambda T_2} - 1)]$$

und dann mit dem für ein mittleres $1/\lambda_0$ gültigen Wert von Δg

$$(14) \quad \Delta m' = \Delta m_0 + 1.086 \Delta g (1/\lambda - 1/\lambda_0).$$

Mit $c_2/T_1 = 0.6$ (d.h. $T_1 = 24000^\circ$) und $1/\lambda_0 = 2.25$ (d.h. $\lambda = 0.444$) erhält man der Reihe nach für $c_2/T_2 = 1.0, 2.0, 4.0, 6.0$ die folgenden jeweils um eine passend gewählte Konstante verbesserten Differenzen $\Delta m' - \Delta m$.

$c_2/T \backslash 1/\lambda$	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
1.50	— .007	— .026	— .039	— .042	— .046	— .046
2.00	+ 4	+ 13	+ 16	+ 19	+ 18	+ 18
2.25	+ 5	+ 17	+ 22	+ 25	+ 24	+ 24
2.50	+ 3	+ 9	+ 13	+ 15	+ 14	+ 14
3.00	— 7	— 25	— 27	— 27	— 28	— 28

Tabelle 2.

Abweichungen der Kurven der Δm von der Geradlinigkeit.

Aus dem Gang der Differenzen, der sich durch ein in $1/\lambda$ quadratisches Zusatzglied nahezu vollständig beseitigen ließe, entnimmt man die Berechtigung, die beobachteten Δm linear auszugleichen mit einem über das ganze Intervall ($0.33 < 1/\lambda < 0.67$) konstanten linearen Gradienten. Durch die Unterschiede des PLANCKSchen und WIENSchen Gesetzes wird dieser Gradient selbst in extremen Fällen ($T_1/T_2 = 10$) um höchstens $0^m.007$ verfälscht, im allgemeinen ($c_2/T < 4$) wird er auf wenige Tausendstel richtig erhalten. Sollte es sich als möglich erweisen, die Beobachtungsgenauigkeit so weit zu steigern, daß die dritte Dezimale wirklich bedeutsam wird, so wäre es ein Leichtes, mit ersten Näherungswerten von c_2/T die theoretische Krümmung der Kurve zu berechnen und die dadurch bedingte kleine Korrektur an den Gradienten anzubringen.

Für den praktischen Gebrauch bei der Reduktion der Beobachtungen erweist sich eine Tabelle der τ mit den Argumenten $1/\lambda$ und c_2/T als nützlich. Man entnimmt daraus für das entsprechende mittlere $1/\lambda$ mit dem für den Vergleichssterne angenommenen c_2/T_0 das zugehörige τ_0 und erhält mit dem beobachteten Δg das τ des anzuschließenden Sternes. Zu diesem liefert die gleiche Tabelle dann umgekehrt das zugehörige c_2/T . Zwei Beispiele mögen das Verfahren erläutern.

Wir wählen als Anschlußsterne α Cep (A5) mit dem angenommenen Wert $c_2/T_0 = 1.86$ ($T_0 = 7700^\circ$) und vergleichen damit α Cas (K0) und β Cas (F5). Es ergeben sich die Zahlen der umstehenden Tabelle.

Hätten für alle 3 Sterne die Gesetze der schwarzen Strahlung Gültigkeit, dann müßten die c_2/T -Werte der 5. und 9. und die entsprechenden T der 6. und 10. Spalte konstant herauskommen. Für den Anschluß β Cas — α Cep trifft das auch in weitem Umfange zu; nur der letzte Wert zeigt schon die mit der Annäherung an $1/\lambda = 2.5$ bei späten Typen stets auftretenden Abweichungen,

$1/\lambda$	α Cep	α Cas				β Cas			
	τ_0	Δg	τ	c_2/T	T	Δg	τ	c_2/T	T
1.60	2.13	+ 0.92	2.89	2.85	5020	+ 0.15	2.10	2.01	7100
1.80	2.09	+ 1.11	3.03	3.02	4740	+ 15	2.06	2.01	7100
2.00	2.07	+ 1.20	3.11	3.10	4610	+ 14	2.03	2.00	7150
2.20	2.05	+ 1.94	3.83	3.83	3740	+ 18	2.05	2.03	7050
2.40	2.04	+ 2.95	4.82	4.82	2970	- 10	1.79	1.76	8125

deren Gang klar hervortritt bei dem Vergleich α Cas — α Cep. Hier nun hat die weitere Untersuchung einzusetzen, welche den Weg rückwärts verfolgt von der Formel (12) zu (11). Es leuchtet ein, daß Aufschlüsse über die Natur der Abweichungen nur erhalten werden können, wenn die relativen Vergleiche der Sterne untereinander ergänzt werden durch Anschlüsse einiger oder wenigstens eines der Sterne an eine irdische Lichtquelle bekannter Intensitätsverteilung. Denn bei dem Charakter der PLANCKSchen Funktion und der Begrenztheit der Wellenlängenbereiche, auf den unsere Messungen sich leider nur beziehen können, ist es nicht möglich, durch Ausgleichung eines Systems paarweiser Anschlüsse nach Formel (11) etwa das beste System der c_2/T zugleich mit den $\Delta\alpha$ zu bestimmen. Die notwendige Beschränkung auf Farbtemperaturen bedingt auch dann noch ein erhebliches Maß von Unbestimmtheit hinsichtlich der wahren physikalischen Bedeutung der abgeleiteten Temperaturen, das es als erstrebenswert erscheinen läßt, den Anschluß an die irdische Lichtquelle zu einem wirklich absoluten zu machen.

2. Bei jedem photographisch-photometrischen Verfahren ist der wesentliche Punkt die Herstellung der Beziehung zwischen der auf der Platte auf irgend eine Weise gemessenen photographischen Wirkung und der Intensität, die sie erzeugt. Gemessen werden dabei keineswegs immer „Schwärzungen“ im üblichen Sinne. Dies gilt vor allem bei Verwendung objektiver Photometertypen (in unserem Fall eines photoelektrischen Registrierphotometers), wo ganz allgemein die Schwankungen der Integralhelligkeit des die Meßblende durchsetzenden Lichtes gemessen werden. Wir wollen der Einfachheit halber die Bezeichnung „Schwärzungskurve“ beibehalten, sie aber in dem weiten Sinn gebrauchen, daß sie die Beziehung angibt zwischen gemessenen Größen und auffallenden Intensitäten. Gemessene Größen sind die Ordinaten der Registrierkurve bezogen auf die Marke „Völlige Dunkelheit“. Die Verwirk-

lichung des strengen photographisch-photometrischen Prinzips: Zwei Intensitäten sind gleich, wenn sie bei gleicher Belichtungszeit und gleicher Wellenlänge auf der gleichen Platte identische photographische Wirkungen erzeugen, kann in dem Fall des Vergleichs von Sternspektren — wie in vielen anderen Fällen — auf grundsätzlich zweierlei verschiedene Weise geschehen.

- a) Die Sterne selbst werden zur Erzeugung einer Schwärzungsskala benutzt durch Verwendung von Abblendungsvorrichtungen am Fernrohr.
- b) Die Schwärzungsmarken werden unter Verwendung einer künstlichen Lichtquelle aufkopiert.

Die Variation der Belichtungszeit ist als photographisch-photometrisches Prinzip nur sehr mit Vorbehalt zu verwenden und bedarf in jedem Falle einer sorgfältigen Kontrolle des Wertes des SCHWARZSCHILD'Schen Exponenten p durch Aufnahmen, die auf dem strengen Prinzip der Gleichheit der Belichtungszeit beruhen. Für fundamentale Untersuchungen, wie sie von uns angestrebt werden, ist unbedingt davon abzuraten, auf das SCHWARZSCHILD'Sche Schwärzungsgesetz zurückzugreifen.

Die einwandfreieste Form der Methode a) ist die, jeden Stern gleichzeitig in mehreren Stufen bekannter Abschwächung aufzunehmen und die monochromatischen Intensitätsunterschiede durch Aufschiebung der Schwärzungskurven zu ermitteln. Eine praktische Form der Ausführung ist die Verwendung eines Gitters vor dem Objektiv und der — am besten durch empirische Eichung bestimmten — Intensitätsverhältnisse der Beugungsbilder der verschiedenen Ordnungen. Bei der bei Spaltspektrographen bevorzugten Verwendung eines Keiles vor dem Spalt entstehen in der astronomischen Praxis Schwierigkeiten dadurch, daß man das punktförmige Bild des Sternes längs dem Keil auf dem Spalt laufen lassen muß.

Sollen bei der Methode b) systematische Fehler vermieden werden, so muß man fordern, daß die Schwärzungsmarken in vollkommen gleicher Weise entstehen wie die Spektren der Sterne. Es ist daher z. B. nicht zulässig, die Marken mit irgend einem Röhrenphotometer oder einem beliebigen Spektrographen im Laboratorium aufzukopieren. Man erhält einwandfreie vergleichbare Schwärzungen nur dann, wenn die künstliche Lichtquelle auf dem Weg über das gleiche Instrument wie die Sterne Spektren auf der gleichen Platte erzeugt. Die Nichtbeachtung einer dieser Bedingungen bringt systematische Fehler in die Reduktion der Beobachtungen, welche die erreichte innere Genauigkeit illusorisch machen; denn jeder Fehler im Gradienten der Schwärzungskurve geht in den zur Ab-

leitung der Temperatur gebildeten Gradienten der Intensitätsverteilung ein.

Wir haben bei unseren Untersuchungen beide Wege beschritten und glauben für die zweite Methode eine Form gefunden zu haben, die über die Ableitung der Schwärzungskurve hinaus geeignet scheint, auch den absoluten Anschluß der Sterne an den schwarzen Körper zu ermöglichen¹⁾. Die Gittermethode in der Form, daß nur die gleichzeitigen Aufnahmen des Zentralbildes und der Seitenbilder zur Reduktion Verwendung finden und nicht auch mit Aufnahmen ohne Gitter kombiniert werden, ist in hohem Maße frei von systematischen Fehlern. Gewisse Schwierigkeiten bereitet nur die Registrierung der Seitenspektren, die infolge der Kombination von prismatischer und Gitterdispersion gekrümmt sind: sie erfordert eine sorgfältige seitliche Führung von Hand mit einer feinen Schraube, wenn die Höhe des Photometerspaltes nahe gleich der Breite der Spektren ist. Die Reduktion der Messungen ist einfach, so lange man in dem nahe geradlinigen Teil der Schwärzungskurve sich befindet. Sind z_1, s_1, z_2, s_2 die von der Marke „völlige Dunkelheit“ aus gezählten Ordinaten der Registrierkurven der Zentral- bzw. Seitenbilder der Sterne 1 und 2 und ist k die photometrische Gitterkonstante, d. h. das in Größenklassen ausgedrückte Intensitätsverhältnis Zentralbild : Seitenbild, so gilt

$$(15) \quad m_1 - m_2 = \Delta m = k \frac{(z_1 + s_1) - (z_2 + s_2)}{(z_1 - s_1) + (z_2 - s_2)} = k \frac{\Sigma_1 - \Sigma_2}{\Delta_1 + \Delta_2},$$

wo abkürzend $z_i + s_i = \Sigma_i$ und $z_i - s_i = \Delta_i$ gesetzt und in unserem Falle k sehr nahe 1^m.0 ist.

So lange die zu überbrückenden Unterschiede Δm eine Größenklasse nicht überschreiten, d. h. das Zentralbild des einen Sternes nicht schwächer ist als das Seitenbild des anderen, sind wir praktisch stets entweder ganz im geradlinigen Teil der Schwärzungskurve oder doch in Teilen einheitlicher Krümmung. Je größer der Intensitätsunterschied der zu vergleichenden Sterne wird, desto mehr rücken die Schwärzungen aus dem geradlinigen Teil der Schwärzungskurve heraus und damit schließlich in Teile mit Krümmungen verschiedenen Vorzeichens: die Formel liefert dann in steigendem Maße falsche und zwar im allgemeinen zu große Werte für Δm . Je verschiedener daher die Spektraltypen der beiden Sterne sind, desto näher müssen sie einander in der Intensität bei einer mittleren Wellenlänge sein, damit nicht gerade der Gradient verfälscht wird dadurch, daß der Einfluß der Krümmung

1) Darüber wird später ausführlicher berichtet werden.

der Schwärzungskurve bei verschiedenen Wellenlängen verschieden ist. Diese Bedingung ist vor allem sehr hart bei Verwendung panchromatischer Platten, bei denen die Gradation im Rot durchschnittlich 1.5 bis 2 mal so steil ist wie im Violett.

Bis zu einem gewissen Grade hat man es allerdings in der Hand, bei vorgegebenen Aufnahmen (d. h. wirklichen „Schwärzungen“) die Gestalt der Pseudo-Schwärzungskurve durch die Art der Registrierung so zu verändern, daß man bei der Reduktionsrechnung im Bereich der Gültigkeit der linearen Formel bleibt. Indem man dem Photometerspalt, wenn es sich um intensiv geschwärzte Spektren handelt, eine solche Höhe (größer als die Breite des Spektrums) gibt, daß der Ausschlag bei den am stärksten geschwärzten Stellen infolge der mitregistrierten helleren Ränder noch etwa 10 % des Gesamtausschlages bei „Klarem Film“ wird, kann man die Krümmung der Schwärzungskurve in einen Bereich legen, wo sie nicht mehr stört. Natürlich muß sich die Breite der mitphotometrierten hellen Ränder in vernünftigen Grenzen halten, damit nicht die dadurch bedingte Herabsetzung des Maximalausschlages (oder, wenn man so will, die scheinbare Verflachung der Schwärzungskurve) die Genauigkeit der Messung herabsetzt.

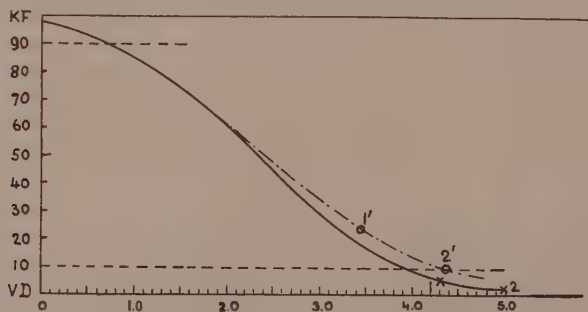


Abbildung 1. „Schwärzungskurven“ bei verschiedener Spalthöhe.

Die obenstehende Abbildung diene zur Erläuterung. Die ausgezogene Kurve entspricht der Registrierung mit einem Spalt von 0.07 mm Höhe, der von den Spektren an den Stellen stärkster Schwärzung voll ausgefüllt wurde. Die intensivsten Stellen in den Spektren der Sterne 1 und 2 entsprechen dem durch Kreuze markierten Punkten der Kurve. Registriert man die gleichen Spektren mit einem Spalt von 0.12 mm, der eine gerade merkbare Lichtlinie zu beiden Seiten der Spektren läßt, so erhält man die strichpunktierte Schwärzungskurve und die den Punkten 1 und 2 entsprechenden Stellen sind 1' und 2'. Während man im ersten

Fall also noch scheinbare Schwärzungen über 1 zu reduzieren hat, bleiben im zweiten alle Schwärzungen unter 1 und damit in dem praktisch geradlinigen Teil der Schwärzungskurve. Die Verringerung der Skala im Verhältnis 98:90 bedingt natürlich keine Einbuße an Genauigkeit; im Bereich geringer Schwärzungen geht die neue Kurve in die alte über. Die Wirkung auf die mit Formel (15) abgeleiteten Intensitätsverhältnisse der beiden Sterne veranschaulichen die folgenden Zahlen. Der Gradient — abgeleitet aus den Δm im Intervall $2.00 < 1/\lambda < 2.55$ wird um etwa $0^m.50$ geändert.

$1/\lambda$	$\Delta m' - \Delta m$
2.05	0.00
2.15	+ .05
2.24	+ .14
2.33	+ .18
2.41	+ .30
2.49	+ .27
2.57	+ .25
2.64	+ .29
2.71	+ .15
2.78	+ .20

Aus diesen Überlegungen ergibt sich die Regel: Man wähle die Höhe des Photometerspaltes so, daß die größten zu messenden Schwärzungen noch Ausschläge von 10 ergeben (die Differenz $KF - VD = 100$ gesetzt) und beschränke sich bei der Reduktion stets auf den Bereich zwischen 10 und 90.

Selbstverständlich hat die Anwendung dieses Kunstgriffes ihre Grenzen. Sie wird ja nur dadurch möglich, daß die Zunahme der photographischen Wirkung auf der Platte bei Sternaufnahmen zugleich in einer Zunahme der Schwärzung und einer Vergrößerung der Bilder besteht. Bei geringen Intensitäten mißt man in erster Linie Schwärzungen, bei großen mehr die Ausdehnung der Bilder. Die Angleichung der Spalthöhe hat nur so lange wirklichen Erfolg, als man sich noch in dem Teile der Schwärzungskurve befindet, in dem die Zunahme der Bildbreite ein Maß für die Zunahme der Intensität ist. Im Gebiet wirklicher starker Überbelichtung kann auch das beste Registrierphotometer nichts mehr herausholen.

Im engen Zusammenhang mit der Frage nach der Form der Schwärzungskurve steht die nach der Notwendigkeit der Verbreiterung der Spektra, die im besten Fokus bei mittlerer Schwärzungen nur Breiten von 0.04—0.06 mm haben. Bei visuellen Photometrierung der Aufnahmen ist eine mechanische oder optische Verbreiterung unerlässlich. Bei objektiver Photometrie hängt die Antwort vor allem davon ab, wie groß der Querschnitt des photometrierenden Lichtbündels am Plattenort mindestens sein muß. Dafür sind folgende Faktoren maßgebend:

- a) Die mögliche bzw. notwendige Auflösung in der Dispersionsrichtung.
- b) Die zulässige Größe der durch die Kornschwankung bedingten Schwankungen der Ausschläge.

- c) Die Form der Schwärzungskurve.
 d) Der Gewinn oder Verlust an Belichtungszeit bei der Aufnahme.

Die Dimensionen des Beugungsbildes werden durch Luftunruhe und Streuung bei unseren Brennweiten auf etwa 0.03 bis 0.06 mm vergrößert. Das Auflösungsvermögen der feinkörnigen Filme und Astrolplatten ist etwas größer, etwa 50 Linien pro mm, während die grobkörnigen hochempfindlichen panchromatischen Platten kaum die optische Auflösung wiedergeben. Damit die Registrierkurve des Kontinuums nicht durch die unvollständige Wiedergabe der Absorptionslinien verflacht wird, sollte die Weite des Photometerpaltes also nicht über 0.025 mm betragen.

Eine Reihe von versuchsweisen Registrierungen mit verschiedenen großen Spaltflächen haben folgende Mittelwerte für die durch Kornschwankungen bedingten mittleren Fehler ε_K des KF und ε_m der mittleren Ausschläge ergeben, bezogen auf 0.0025 mm² Registrierfläche:

Emulsion	ε_{KF}	ε_m
Agfa Astro-Film	$\pm 1.0 \%$	0.7 %
Ilford Panchr.-Platte	2.3 %	1.4 %

Die Gradation der Pseudo-Schwärzungskurven der unverbreiterten Aufnahmen kann im allgemeinen durch die Wahl des Registrierspaltes etwas flacher gemacht werden als die der wahren Schwärzungskurve bei verbreiterten Aufnahmen. Dies macht sich vor allem bemerkbar bei den panchromatischen Platten, wo der Unterschied in der Gradation zwischen Rot und Blau bei den reinen Schwärzungsmessungen ganz erheblich ist.

Der Verzicht auf Verbreiterung bedeutet einen Gewinn an Belichtungszeit und holt die schwächsten Spuren etwas besser heraus. Allerdings muß man wegen der geringen Größe der photometrierten Fläche im allgemeinen dann eine größere „Unruhe“ der Registrierkurve in Kauf nehmen. Zahlenmäßig können die mittleren Verhältnisse etwa so beschrieben werden. Man erhält praktisch identische Registrierkurven hinsichtlich Maximalausschlag und mittlerer Schwankung in folgenden Fällen:

Art der Aufnahme	Belichtungszeit	Registrierspalt
Unverbreitert	t	$0.06 \times 0.04 \text{ mm}^2$
"	$2.5 \cdot t$	0.12×0.02
Verbreitert	$4 \cdot t$	0.24×0.01

Die Größe der Schwankungen ist in allen drei Fällen die gleiche, die Periode im letzten Fall am kleinsten, das spektrale Auflösungsvermögen daher am größten. Begnügt man sich bei den verbreiterten Aufnahmen mit der gleichen Auflösung wie bei den unverbreiterten, dann sinkt die Schwankung auf die Hälfte.

Bei sorgfältiger Abwägung alles Für und Wider wird man zu dem Schluß kommen: Ist die Apparatur lichtstark genug, daß man die Erhöhung der Belichtungszeit bei Verbreiterung in Kauf nehmen kann, dann wird man — eine exakt arbeitende Vorrichtung vorausgesetzt — verbreitern, um den kleinen Gewinn, der dadurch ermöglicht wird, herauszuholen. Steht ein Registrierphotometer von der Leistungsfähigkeit des Zeiss'schen zur Verfügung, dann kann man unbedenklich auf die Verbreiterung verzichten.

Ein großer Teil der die Resultate entstellenden Fehler kann eliminiert werden durch streng symmetrische Anordnung der Beobachtungen. Wir bezeichnen als „Anschluß zweier Sterne“ a und b das Resultat aus vier zeitlich unmittelbar aufeinander folgenden Gitteraufnahmen $a\ b\ b\ a$ oder $b\ a\ a\ b$, wobei in der Regel keiner der beiden Sterne eine Zenitdistanz größer als 25° hat. Da die Aufnahmen auch in gleichen Abständen nebeneinander auf der Platte liegen und in der Reihenfolge der Aufnahmen registriert werden, fallen im Mittel aus einem solchen Satz alle mit der Zeit oder dem Ort auf der Platte linearen Effekte heraus, gleichviel ob sie von der Beobachtung selbst herrühren (Extinktions- und Fokusänderungen) oder beim Registrieren auftreten (Skalenänderungen, Neigung der Platte gegen die Achse des photometrierenden Lichtbündels). Die getrennt reduzierten Hälften $a\ b$ und $b\ a$ eines solchen Satzes zeigen fast stets systematische Unterschiede, während die Mittel der am gleichen oder an verschiedenen Abenden aufgenommenen Sätze sich meist sehr gut gegenseitig bestätigen.

Eine Zeitlang hatten wir gehofft, in der Weise auskommen zu können, daß auf jeder Platte nur zwei Sterne mit und ohne Gitter (zur Ermittlung der Schwärzungskurve), die übrigen Sterne dagegen ohne Gitter aufgenommen würden. Es hat sich aber gezeigt, daß nur streng symmetrische Gittersätze der obengenannten Art den Grad von Genauigkeit erzielen lassen, der für die Schaffung eines Fundamentalsystems von Sterntemperaturen angestrebt werden muß. Denn sehr oft ergeben sich aus den Differenzen der Seitenbilder gegen die Zentralbilder andere Gradienten der Schwärzungskurven als aus den nicht gleichzeitigen Aufnahmen mit und ohne Gitter. Theoretisch entspricht die Differenz Zentralbild—Bild ohne Gitter einem Unterschied von $1^m.48$. Die „effektive“ Gitterkon-

stante, abgeleitet mit Hilfe der Schwärzungskurven der reinen Gitteraufnahmen, kann zwischen $1^m.3$ und $1^m.7$ schwanken, je nach dem Grade der Luftunruhe, und für kleine Intensitäten anders als für große.

Im übrigen ist dies noch ein Punkt, der zugunsten der Verbreiterung der Spektren spricht, wenn man etwa bei künftigen Massenbestimmungen der Temperaturen schwächerer Sterne doch zu der für unsere Fundamentalbestimmungen verlassenen Methode zurückkehren will; die unverbreiterten Spektren werden durch Luftunruhe stärker beeinflusst als die verbreiterten.

3. Die einzigen systematisch durchgeführten Beobachtungsreihen zur Temperaturbestimmung von Fixsternen sind die von WILSING¹⁾, ROSENBERG²⁾ und SAMPSON³⁾. WILSING hat visuell im Bereich $0.45 < \lambda < 0.65$ direkt an den schwarzen Körper angeschlossen, ROSENBERG photographisch im Bereich $0.40 < \lambda < 0.50$ über vier ausgewählte Sterne an die Sonne, SAMPSON photographisch im Bereich $0.40 < \lambda < 0.65$ an α Umi. Es ist bekannt, daß zwischen diesen Reihen, vor allem aber zwischen ROSENBERG und WILSING ganz erhebliche systematische und zufällige Unterschiede bestehen, um deren Aufklärung sich vor allem BRILL⁴⁾ bemüht hat, mit wenig befriedigendem Ergebnis. Parallel mit unseren eigenen Versuchen laufen Beobachtungen in Greenwich, deren bisher veröffentlichte Teilresultate⁵⁾ im Vergleich mit den unsrigen hoffen lassen, daß wir jetzt auf dem Wege sind, ein Fundamentalsystem von großer innerer Sicherheit zu erarbeiten. Gemeinsam ist beiden Reihen die Verwendung des Parallelstabgitters und eines Systems von Anhaltsternen, die in möglichst vielen paarweisen Kombinationen untereinander verknüpft werden. Die Temperaturskala beruht also vor allem auf dem Wert der Gitterkonstanten, der auf 1% genau bekannt sein sollte und empirisch durch Eichung ermittelt werden muß. Im Gegensatz zu Greenwich, deren System nur A-Sterne enthält, versuchen wir, Nullpunkt und Skala gleichzeitig zu bestimmen durch ein Anhaltsternsystem, das alle Typen umfaßt.

Die Unterschiede zwischen WILSING und ROSENBERG sind teils bedingt durch instrumentelle Unvollkommenheiten — also fehlerhafte Messungen der wirklichen Intensitätsverteilung — teils durch

1) Publ. Potsdam Nr. 74.

2) Abh. Leop. Kar. 101, 2.

3) MN 83, 174 und 85, 212.

4) AN 5222—23, 5234, 5254; Veröff. Babelsberg V, 1.

5) MN 86, 33; 87, 352; 90, 104.

die Eigentümlichkeiten der Sternspektre selbst, die, wie das Beispiel der Sonne zeigt, in der Tat nicht über größere Bereiche durch eine einheitliche Farbtemperatur dargestellt werden können. SAMPSON'S Messungen sind noch zu ungenau und namentlich durch die Wahl von Polaris als Anschlußstern teilweise entstellt. Das Spektrum von Polaris ist zu linienreich, um stets mit gleicher Genauigkeit aufgelöst zu werden; gerade für den Anschlußstern muß man aber ein stets einwandfreies Kontinuum haben.

Wie man es heute vorzieht, Farbäquivalente möglichst durch gleichzeitige Aufnahmen direkt zu bestimmen und nicht durch Kombination getrennt beobachteter Systeme visueller und photographischer Helligkeiten, so wird man über die wahre Natur der Sternstrahlung auch dadurch besser Aufschluß erlangen, daß man einen möglichst weiten Wellenlängenbereich mit einheitlicher Methode und in einer einheitlichen Beobachtungsreihe erfaßt. Dabei stößt man indessen auf eine Schwierigkeit, so lange man die Photographie nicht entbehren kann: die Intensitätsverteilung in den Spektren und die Empfindlichkeitsfunktion der Platte in Verbindung mit der Tatsache, daß man gleichzeitig höchstens ein Intensitätsintervall von 1:100 (bei vernünftigen Ansprüchen an die Genauigkeit) erfassen kann, engen den Wellenlängenbereich ein.

Wir wurden daher dazu geführt, die Aufgabe gleichzeitig mit drei Instrumenten nach einheitlichem Plane anzugreifen. Das *UV-Triplet*, das mit zwei Prismen¹⁾ von 8° und 12° zu den ersten Versuchen diente, wurde mit einem 50° Prisma²⁾ ausgestattet und behielt den wichtigen normalen photographischen Bereich zwischen 0.350 und 0.500. Die Ausdehnung nach der langwelligen Seite, zunächst bis 0.670, fällt einem Spiegel (16:140 cm) in Verbindung mit den beiden alten Prismen zu. Das kurzwellige Ende unterhalb 0.400 erfaßt ein Quarzspektrograph³⁾ in Verbindung mit dem HAUSWALD-Spiegel (20:200 cm), leider nur bis zu der durch das Reflexionsvermögen des Silbers bedingten Grenze bei etwa 0.335.

Das Zusammenwirken der drei Instrumente geht aus den Abbildungen 2 bis 6 hervor. Um einen anschaulichen Vergleich zu ermöglichen, wurden Spektre von ϵUMa je mit solcher Übersetzung registriert, daß die Kurven zwischen $H\gamma$ und $H\epsilon$ die gleiche Dispersion zeigen. Die Dispersionen der Originalaufnahmen sind aus

1) Der Notgemeinschaft gehörig.

2) Vom Astrophysikalischen Observatorium zugleich mit einem Parallelstabgitter leihweise überlassen.

3) Auf Kosten der Notgemeinschaft nach den Angaben von Herrn MEYER-MANN in der Werkstatt gebaut.

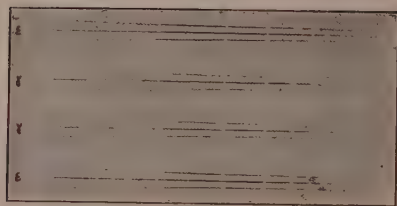


Abbildung 2.

Unverbreiterte Aufnahmen von ϵ und γ UMa mit der Spiegel-Prismenkamera;
Vergr. $2\times$

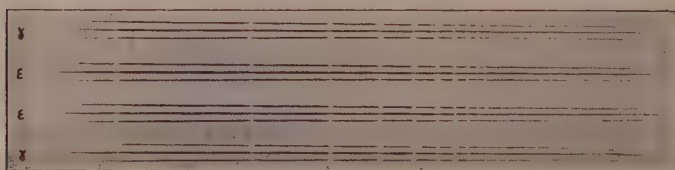


Abbildung 3.

Unverbreiterte Aufnahmen von γ und ϵ UMa mit der UV-Triplet-Prismenkamera;
Vergr. $2\times$

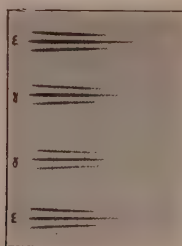


Abbildung 4.

Auf 0.2 mm verbreiterte Aufnahmen von ϵ und γ UMa mit dem Quarzspektrographen; Vergr. $2\times$

den eingezeichneten Maßstäben zu ersehen. Die Auflösung der Balmerreihe geht beim Triplet, entsprechend der größeren Dispersion, am weitesten; beim Quarzspektrographen sind die Linien infolge der unvollkommenen Abbildung stark zugedeckt. Die kurzwellige Grenze beim Spiegel ist bedingt durch die geringere Violett-empfindlichkeit der panchromatischen Platte, während die verschiedene Reichweite des Triplets und des Quarzspektrographen durch

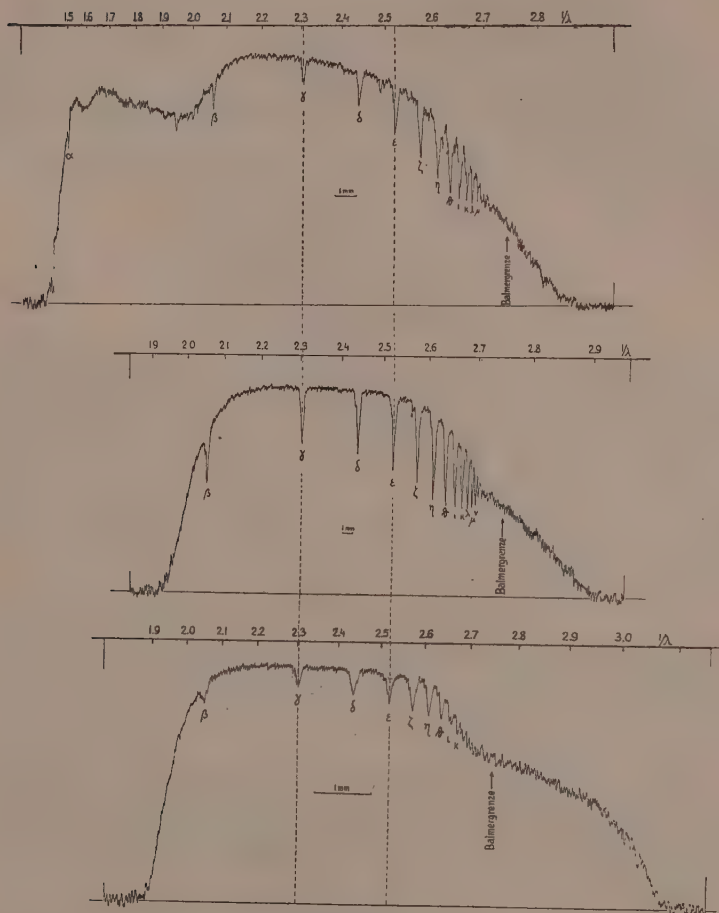


Abbildung 5.

Registrierkurven von ϵUMa nach den Aufnahmen Abb. 2, 3, 4 mit Übersetzung
1:2.75 bzw. 1:1.40 bzw. 1:7.70.

die geringere Violettdurchlässigkeit der *UV*-Optik hervorgerufen wird.

Den Erfolg des Arbeitens nach einheitlichem Plan zeigt der Anschluß $\epsilon UMa - \gamma UMa$ in Abb. 6. In dem Bereich $2.0 < 1/\lambda < 2.5$ ist die Übereinstimmung zwischen den drei Instrumenten so vollkommen, wie sie überhaupt nur erwartet werden kann. Mit Annäherung an die Balmergrenze macht sich die verschieden große Dispersion bemerkbar: die vom Triplet gelieferten Punkte folgen

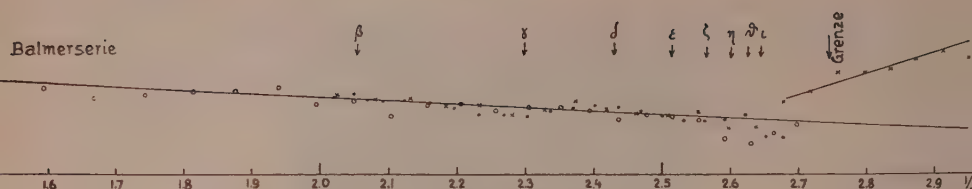


Abbildung 6.

$$\Delta m (\varepsilon UMa - \gamma UMa)$$

- = Spiegel mit 20° UV-Prisma.
- = UV-Triplet mit 50° UV-Prisma.
- × = Spiegel mit Quarzspektrograph.

am weitesten dem durch die eingezeichnete Gerade dargestellten idealen Verlauf. Jenseits der Balmergrenze liegt das Gebiet der kontinuierlichen Wasserstoffabsorption, die bei diesen beiden Sternen merklich verschieden ist, obwohl beide praktisch gleiche Temperatur haben.

Aus dem ungestörten Teil $1.5 < 1/\lambda < 2.55$ ergibt sich ein relativer Gradient

$$\Delta g(\varepsilon - \gamma) = -0.058 \pm 0.010$$

der später in die Gesamtausgleichung des Temperatursystems zu übernehmen ist. Der m. F. eines einzelnen Meßpunktes errechnet sich aus den Abweichungen von der eingezeichneten Geraden zu durchschnittlich $\pm 0^m.018$.

Die Ausgleichung des Systems der Δg muß durch Näherungsmethoden erfolgen. Wir haben infolge der überzähligen paarweisen Verbindungen eine Reihe von Nebenbedingungen für je drei Sterne von der Form

$$\Delta g_{12} + \Delta g_{23} + \Delta g_{31} = 0.$$

Es mögen z. B. folgende Verbindungen von vier Sternen vorliegen: 12, 23, 31, 34, 42 (die Verbindung 41 fehle). Bezeichnet man die beobachteten Werte mit $\Delta g'$, die wahrscheinlichsten mit Δg , so findet man leicht, daß in diesem Fall

$$\Delta g_{12} = \Delta g'_{12} - \lambda_1$$

$$\Delta g_{23} = \Delta g'_{23} - (\lambda_1 + \lambda_2)$$

$$\Delta g_{31} = \Delta g'_{31} - \lambda_1$$

$$\Delta g_{34} = \Delta g'_{34} - \lambda_2$$

$$\Delta g_{42} = \Delta g'_{42} - \lambda_2$$

$$\lambda_1 = \frac{3}{8}(\Delta g'_{12} + \Delta g'_{23} + \Delta g'_{31}) - \frac{1}{8}(\Delta g'_{23} + \Delta g'_{34} + \Delta g'_{42})$$

$$\lambda_2 = \frac{3}{8}(\Delta g'_{23} + \Delta g'_{34} + \Delta g'_{42}) - \frac{1}{8}(\Delta g'_{12} + \Delta g'_{23} + \Delta g'_{31}).$$

Die Anwendung auf einen praktischen Fall, wo die Indizes 1 bis 4 der Reihe nach die Sterne η Tau, ϵ , ξ , δ Per bezeichnen, ergibt:

	$\Delta g'$	Δg
12	+ 0.203	+ 0.219
23	— .456	— .456
31	+ .221	+ .237
34	+ .249	+ .233
42	+ .240	+ .224

$$\lambda_1 = -0.016$$

$$\lambda_2 = +0.016.$$

Für den m. F. eines relativen Gradienten folgt aus den Widersprüchen $\pm 0^m.022$.

Für die vier Sterne liegen in der Literatur die folgenden Bestimmungen von c_2/T vor:

	Sp.	WILSING	ROSENBERG	SAMPSON	Greenwich	Göttingen
η Tau	B3	1.60	—	1.29	1.31	1.32
ϵ Per	B1	1.97	0.63	1.04	1.06	1.08
ξ Per	B1	1.92	0.31	—	1.73	1.60
δ Per	B5	2.30	0.92	—	1.21	1.34
Mittl. Fehler		± 0.12	± 0.19	± 0.15	$\pm .02$	± 0.02

Bringen wir das Mittel unserer Beobachtungen in Übereinstimmung mit dem System von Greenwich — da wir vorläufig noch kein absolutes System besitzen — so ergeben sich die Zahlen der letzten Spalte. Sie bestätigen die schon früher mitgeteilte abnorm niedrige Temperatur von ξ Per¹⁾, die WILSING und ROSENBERG nicht gefunden hatten; zeigen aber auch noch gegenüber Greenwich Abweichungen, welche die durch die inneren mittleren Fehler gezogenen Grenzen übersteigen. Weitere Schlüsse werden sich erst ziehen lassen, wenn unsere Beobachtungen mit allen drei Instrumenten für die 30 Fundamentalsterne des Programms durchgeführt sein werden.

1) MN 88, 700.

Die vorgeführten Beispiele sollten nur Art und Tragweite der Methoden beleuchten.

Die Arbeiten wurden wesentlich gefördert durch die Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen und die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft. Dafür sei auch an dieser Stelle herzlich gedankt.

Über plasmatische Vererbung, sowie Plasma- und Genwirkung, II.

Von

Fritz v. Wettstein.

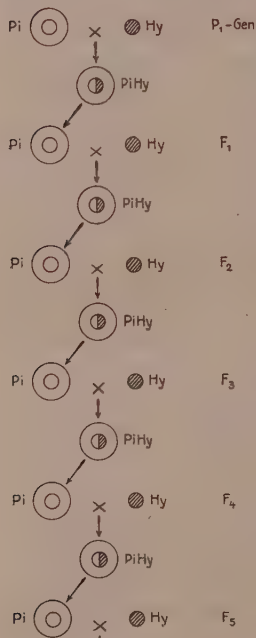
Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juli 1929.

In den letzten Jahren ist bei einer ganzen Reihe von Kreuzungsexperimenten mit verschiedenen Pflanzen und einzelnen Tieren reziproke Verschiedenheit festgestellt worden. In manchen dieser Fälle bleibt nur die Annahme einer plasmatischen Verschiedenheit der Eltern und ein Einfluß des Plasma im Erbgang zur Erklärung der Befunde übrig. Innerhalb dieser Vorstellung des plasmatischen Einflusses bestehen aber zweierlei Auffassungen. Die einen sehen in den Befunden einen Beweis für ein selbständiges genetisches Element im Plasma, das Plasmon. Die andern versuchen das Kernmonopol aufrecht zu erhalten und glauben an eine Beeinflussung des Eiplasmas durch den Kern des Mutterorganismus bis in die F₁-Generation, manchmal auch noch weiter hinaus. Selbstverständlich bestehen von vornherein beide Möglichkeiten. Welche Auffassung zu recht besteht, läßt sich nur durch längere Kreuzungsversuche entscheiden. Bleibt in den weiteren Kreuzungsgenerationen F₃, F₄ usw. der Einfluß des Plasma unverändert, dann ist die erste Auffassung eines selbständigen Plasmons die richtige. Erweist sich ein allmähliches Abklingen des plasmatischen Einflusses, wird man von einer Kernnachwirkung sprechen müssen.

Bei einer meiner Mooskreuzungen, *Physcomitrium piriforme* (Pi) $\times$ *Funaria hygrometrica* (Hy) hat sich der plasmatische Unterschied als besonders deutlich herausgestellt. Die Differenz der Eltern ist so groß, daß der Kern des einen im Plasma des andern und umgekehrt nicht lebensfähig ist. Die reziproke Verschiedenheit äußert sich darin, daß als Nachkommen immer nur mütterliche und mütterähnliche Typen auftreten. Das geringste Abklingen der plasmatischen Verschiedenheit mußte hier in dem Auftreten Vater-ähnlicher oder vielleicht sogar der Vater-Typen zu Tage treten. Ich habe darum gerade diese Kreuzung durch mehrere Generationen mit allen experimentellen Möglichkeiten auf die Selbständigkeit des Plasmas geprüft.

Ich sehe derzeit drei Wege dieser Prüfung. Der erste besteht in einer Selektion nach den relativ Vater-ähnlichsten Typen. In ihnen konnte die umprägende Wirkung des Vater-ähnlichen Genoms am ehesten hervortreten. Nachzucht und immer wieder Auslese nach dieser Richtung war der experimentelle Weg. Er führte zu keinem Resultat, obwohl er in den letzten 7 Jahren immer wieder versucht wurde. Die Vater-ähnlichsten Typen sind vollkommen steril, eine Nachzucht ist nicht zu erhalten und die Selektion undurchführbar.

Der zweite Weg benutzte die Möglichkeiten der Heteroploidie. Es wurden im Jahre 1922 und 1923 die polyploiden Rassen $PiHy$ bivalent, $PiHy^2$ trivalent und $PiHy^3$ quadrivalent hergestellt. Seit 6—7 Jahren ist also das Plasmon von Pi der einfachen bis dreifachen Wirkung des fremden Genomes unterworfen. Alljährlich



Figur 1.

wurden die Sporen von Kapseln dieser Pflanzen, soweit sie fertil waren, ausgesät. Eine Verschiebung nach der größeren Fertilität unter gleichzeitigem Auftreten Vater-ähnlicherer Typen zeigte sich nicht. Meist sind es heteroploide Pflanzen, die in der Nachkommenschaft auftreten. Die Versuche wurden auch dahin variiert, daß öfters durch neue Einkreuzungen ganz frischer Vatergenome dieselben polyploiden Rassen immer wieder neu hergestellt wurden. Es stand ein Plasmon z. B. 2—3 Jahre unter dem Einfluß zweier Hy -Genome (eine $PiHy^2$ -Pflanze). Dann wurde ein drittes frisches Hy -Genom eingekreuzt und sowohl die Sporen dieses $PiHy^3$ -Sporogons angebaut wie auch die Regeneratpflanze untersucht. Das Ergebnis war in allen Fällen das gleiche.

Die dritte Versuchsreihe besteht im Einkreuzen stets neuer Vater-Pflanzen (Figur 1). Spaltet aus einem $PiHy$ -Sporogon eine reine Pi -Pflanze heraus, so wird diese wieder mit reinem Hy -Vater gekreuzt. Die

herausspaltende F_2 - Pi -Pflanze kreuzt man wieder mit Hy zurück, ein Verfahren, das immer fortgesetzt wird. War es im ersten Falle die Selektion, die etwas erreichen sollte, im zweiten Falle die verstärkte Genomwirkung durch lange Dauer, so sollte hier die

immer neue Wirkung des unverbrauchten Vater-Genomes studiert werden. Auch diese Versuchsreihe führte zu keiner Veränderung des Plasmons. Es war nach 5 Einkreuzungen (die sechste ist im Wachsen) das Pi-Plasmon mit dem Hy-Genom nicht besser lebensfähig als nach der ersten Kreuzung. Die letzte Versuchsreihe scheint mir aber in den Ergebnissen am wertvollsten und ich will daher in Tabelle 1 einige Versuchszahlen wiedergeben.

Tabelle 1.

	Keim- linge	vor- zeitig abge- storben	unter- sucht	Anzahl reiner Pi	Verhältnis Pi: nicht Pi	untersuchte Pflanzen pro Sporogon
F ₁ (Pi _r × Hy), 1922	117	4	113	57	1·0:1	113
F ₂ (F ₁ × Hy), 1923	138	9	129	88	2·1:1	129
F ₃ (F ₂ × Hy), 1925	713	2	711	711	355·5:1	355·5
F ₄ (F ₃ × Hy), 1926	134	3	131	118	9·1:1	131
F ₅ (F ₄ × Hy), 1928	869	24	845	838	119·7:1	281·7
F ₂ (F ₁ × Hy), 1928	145	7	138	48	0·4:1	138
F ₃ (F ₂ × Hy), 1928	188	6	182	162	8·1:1	182
F ₄ (F ₃ × Hy), 1928	492	2	490	447	10·4:1	163·3
F ₅ (F ₄ × Hy), 1928	869	24	845	838	119·7·1	281·7

Es zeigt sich also in allen drei Versuchsreihen, daß das plasmatische Element, das Plasmon, durch alle Kreuzungen durch lange Zeit, unter dem Einfluß auch von drei Genomen völlig unverändert bleibt. Ich glaube, daß damit die genetische Selbständigkeit des Plasmons erwiesen ist.

Eine genaue Betrachtung der Tabelle 1 zeigt aber gleichzeitig noch etwas anderes. Vergleicht man in der vorletzten Spalte das Verhältnis der reinen Pi-Pflanzen zu allen andern, dann zeigt sich ein starkes Überwiegen der reinen Pi-Pflanzen, das vor allem im Laufe der Jahre im Allgemeinen zunimmt. Während in der F₁-Generation das Verhältnis 1·0:1 ist, steigt dies später immer deutlicher an. Die erste Gruppe der Kreuzungen zeigt dies freilich nicht so ganz klar, weil die verschiedenen Außenbedingungen der einzelnen Jahre störend Einfluß nehmen. Ich habe darum getrachtet, im Jahre 1928 alle 4 Kreuzungen F₂—F₅ zur gleichen Zeit unter gleichen Bedingungen vorzunehmen. Die herausgespaltenen Pi-Pflanzen der F₁-, F₂-, F₃- und F₄-Generationen sind als Topfpflanzen dauernd erhalten. Die Kreuzungen konnten also zur gleichen Zeit hergestellt werden. In der unteren Gruppe von Tabelle 1 sind

die Ergebnisse dargestellt. Sie zeigen sehr schön, daß von einer Rückkreuzung zur nächsten die relative Zahl der reinen Pi-Pflanzen in starker Zunahme begriffen ist.

Die Erklärung dieser Erscheinung glaube ich im Folgenden suchen zu müssen. Reine Pi-Pflanzen entstehen dann, wenn bei der Reduktionsteilung eine glatte Trennung der elterlichen Genome erfolgt. Die Zahl der reinen Pi-Pflanzen ist ein Index für die Häufigkeit dieser glatten Trennungen. Es scheint also diese Häufigkeit von Generation zu Generation zuzunehmen. Ein Vorgang tritt immer deutlicher hervor, der das Entstehen reiner Pi-Genome begünstigt. Es läßt sich noch nicht entscheiden, ob dieser Vorgang in reinlicher Trennung der Chromosomensätze beruht oder ob die väterlichen Chromosomen leichter in der Teilung liegen bleiben, wodurch derselbe Effekt erreicht wird. Ich wage es auch nicht zu entscheiden, ob die Ursache dieses in Steigerung begriffenen Vorganges in den Chromosomen oder im Plasma liegt. Zweifellos kann es nur in den Zellelementen der Pi-Pflanzen, also Pi-Genom oder Pi-Plasmon gelegen sein, da die eingekreuzten Hy-Genome alljährlich frisch und unbeeinflusst sind. Nachdem eine Abstoßung der Hy-Chromosomen durch die Pi-Chromosomen schwer vorzustellen ist, scheint mir dies mehr für eine Eigenschaft im Plasmon zu sprechen.

Dieser Vorgang einer reinlichen Trennung ist aber nicht auf die Reduktionsteilung allein beschränkt. In früheren Arbeiten habe ich öfters auf die Erscheinung hingewiesen, das plurivalente Rassen mehr oder weniger häufig zur univalenten Rasse herabregulieren. Dies tritt bei reinen Linien ebenso häufig auf wie bei Bastarden, nur daß bei Bastarden vom Typus PiHy dann auch nur univalente Mutterpflanzen auftreten. Die Vaterpflanzen sind ja nicht lebensfähig. Parallel mit der früher festgestellten Erscheinung, daß in der Reduktionsteilung immer leichter die reinliche Trennung zwischen dem Pi- und Hy-Genom erreicht wird, geht nun offenbar auch in den vegetativen Teilungen der bivalenten Bastardrassen diese Regulation zur univalenten Pi-Pflanze vor sich, indem das Hy-Genom immer häufiger eliminiert werden kann. Zur selben Zeit, wie die wiederholten Rückkreuzungen mit Hy und ihre Aufspaltungen untersucht wurden, konnten von den Bastardkapseln auch reichlich bivalente Bastardregenerate vom PiHy, $F_1 \times Hy$, $F_2 \times Hy$, $F_3 \times Hy$ und $F_4 \times Hy$ aufgezogen werden. Ein Jahr später zeigte sich an diesen Regeneraten bereits folgendes Ergebnis:

(Pi $\times$ Hy) biv. keine Regulation.

($F_1 \times Hy$) biv. keine Regulation.

(F₂ × Hy) biv. Regulation zu monströsen Pflanzen.

(F₃ × Hy) biv. 80 % zu reinen Pi-Pflanzen reguliert.

(F₄ × Hy) biv. sämtliche Regenerate zu reinen Pi-Pflanzen reguliert.

Es hängt also die Fähigkeit zur vegetativen Eliminierung ebenfalls von der Anzahl der Rückkreuzungen ab, die in der Aszendenz vorhanden waren. Die Zeit, wie lange der fremde Kern im Plasma liegt, scheint ohne Bedeutung zu sein, da PiHy-bivalens-Pflanzen, wie früher erwähnt, ja schon 8 Jahre in Kultur sind, ohne daß sich die Erscheinung der Regulation verstärkt hätte. Selbstverständlich traten auch gelegentlich bei herausgespaltenen plurivalenten Pflanzen solche Regulationen auf, doch sind diese zu wenig sicher zu beurteilen, um hier mit in Betracht gezogen zu werden.

Es zeigt sich also, daß das Plasmon unter dem Einfluß des fremden Kernes keinerlei Veränderung nachweisen läßt, die es mit diesem wirkungsfähiger macht. Doch tritt mit zunehmender Zahl der Rückkreuzungen die Fähigkeit immer stärker hervor, den artfremden Kern immer häufiger vollständig zu eliminieren. Auf welchem Wege die Elimination erfolgt, bleibt noch näher zu untersuchen.

Durch diese Untersuchungen scheint mir zunächst einmal für den vorliegenden Fall die genetische Unabhängigkeit des Plasmons erwiesen. Seine Konstanz scheint mir jetzt ebenso sicher zu stehen wie die Konstanz der Gene. Damit ist aber schon gleichzeitig ausgesprochen, daß es unsere besondere Aufgabe sein muß, nach allen Vorgängen zu suchen, die diese Konstanz durchbrechen und damit eine Abänderung des Plasmons erreichen, genau so, wie wir in den Mutationen den Vorgang zur Veränderung der Gene erkennen. Anhaltspunkte dafür sind noch nicht gefunden. Sie zu suchen bleibt künftigen Experimenten vorbehalten. Hier ist noch ein weites Feld.

Bei einigen diploiden Pflanzen wurden in den letzten Jahren auch haploide Rassen lebensfähig gefunden, so u. a. bei *Datura*, *Nicotiana*. Die Fragestellung lag daher nahe, ob bei normal haploiden Pflanzentypen der einfache Chromosomensatz unbedingt zur Lebensfähigkeit notwendig ist oder ob vielleicht auch hier lebensfähige Rassen mit noch geringerer als der haploiden Chromosomenzahl experimentell feststellbar sind.

Ausgehend von den unregelmäßig verlaufenden Reduktionsteilungen der bivalenten Rassen von *Physcomitrium piriforme* habe ich schon vor Jahren Sporenmaterial angebaut, das zu einer Sippen-schar verschiedenster Typen heranwuchs, die alle möglichen Chromosomenkombinationen enthielten. Die chromosomale Untersuchung

zeigte darunter eine Pflanze ($Pi^2 F_1 154$), welche nur den halben haploiden Chromosomensatz der normalen Ausgangspflanze enthielt. Wir wollen sie einen Hemiplonten nennen. Über ihn soll im Nachstehenden kurz berichtet werden. Die Untersuchungen wurden von M. SCHMIDT in meinem Institute durchgeführt. Die ausführliche Bearbeitung erscheint in Kürze in der Zeitschrift für induktive Abstammungs- und Vererbungslehre. Ich fasse hier das theoretisch Wichtige zusammen.

Die normale Pflanze von *Physcomitrium piriforme* hat im Gametophyten $n = 36$ Chromosomen als haploide Zahl. Mit der Feststellung einer gut lebensfähigen Pflanze (ich habe sie jetzt 8 Jahre in Kultur) mit $n = 18$ Chromosomen ist der Beweis erbracht, daß das Genom von 36 Chromosomen bei *Ph. piriforme* noch nicht den einfachsten Fall darstellt. Der Ausgangspunkt der Pi -Reihe ist jetzt dieser Hemiplont. Wir werden ihn kurz Pi_H nennen. Die Pflanze ist aus einer vollständig homozygoten Linie hervorgegangen, enthält also nur Pi -Chromosomen.

Zuerst erhebt sich die Frage, ob diese 18 Chromosomen alle verschieden sind oder ob bei der Entstehung aus einer unregelmäßigen Reduktionsteilung vielleicht mehrere Gruppen identischer Chromosomen dieses Genom von 18 aufbauten. Der regelmäßige Verlauf der Reduktionsteilung dieser Pi_H -Pflanze, die gleichmäßige Sporenbildung und gleichförmige Nachkommenschaft sprechen sehr dafür, daß 18 verschiedene Pi -Chromosomen vorhanden sind. Mehrere identische müßten nach unserer Kenntnis heteroploider Reduktionsteilungen Störungen verursachen. Von den 36 Chromosomen von Pi sind also sehr wahrscheinlich 18 verschiedene in Pi_H vereinigt.

Damit ergibt sich die weitere Frage, ob nun die normale Pi -Pflanze als bivalente Rasse unseres Hemiplonten aufzufassen ist oder ob die andere Hälfte des Genoms von Pi aus andern 18 Chromosomen besteht. Wir haben ein einfaches Mittel dies zu untersuchen. Nach der Methode MARCHAL stellen wir durch Regeneration des Sporophyten der Hemiplonten-Pflanze einen Diplohemiplonten her, der ebenfalls 36 Chromosomen enthält. Ein Vergleich dieser beiden Pflanzen mit 36 Chromosomen Pi_H und Pi muß die obige Frage entscheiden. Sind sie beide identisch, dann ist Pi die bivalente Pflanze von Pi_H , sind sie verschieden, dann besteht Pi aus zwei Genomen zu je 18 Chromosomen, dem Genom Pi_H und dem Restgenom $Pi-Pi_H$. Die Untersuchung hat das letztere ergeben. Ein kurzer Vergleich soll dies nachstehend zeigen. In Tabelle 2 sind die wichtigsten Eigenschaften der Pflanzen Pi_H , Pi , Pi_H^2 und Pi^2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

	$Pi_{F_{154}}^2$	Pi_I	$(Pi_{F_{154}}^2)^2$	Pi_I^2
Chromosomenzahl	18	36	36	± 72
Blattzellvolumen Verhältnis	$45\,000\ \mu^3$ 1	$52\,000\ \mu^3$ 1 · 16	$118\,000\ \mu^3$ 2 · 62	$135\,000\ \mu^3$ 2 · 99
Kernvolumen Verhältnis	$155\ \mu^3$ 1	$273\ \mu^3$ 1 · 75	—	—
Blattgestalt	verkehrt-eiförmig bis eilanzettlich zugespitzt	verkehrt-eiförmig, allmählich zuge- gespitzt	verkehrt-eiförmig bis eilanzettlich, allmählich in scharfe Spitze	verkehrt-eiförmig, scharf zugespitzt
Blattrand	glatt	bis zur Mitte gesägt	bis zur Mitte un- regelmäßig grob gesägt	grob gesägt
Blattrippe	in die Spitze	kurz vor der Spitze endend	in die Spitze	kurz vor der Spitze endend
Blätter: Länge: Breite	3 · 16 : 1	2 · 14 : 1	1 · 29 : 1	2 · 26 : 1
Blätter: durch- schnittliche Zellen- zahl in der Breite	34	57	39	91
Paraphysen: Gestalt der Endzelle	klein-birnförmig	groß-birnförmig	lang-birnförmig bis schlauchförmig	bis lang-wurstförmig
Paraphysen- Endzelle: Länge: Breite:	1 · 38 : 1	1 · 24 : 1	2 · 33 : 1	3 · 15 : 1
Antheridien: Länge Verhältnis	$188\ \mu$ 1	$203\ \mu$ 1 · 08	$305\ \mu$ 1 · 62	$271\ \mu$ 1 · 44
Seta-Länge (mm) $M \pm 3m$ Verhältnis	$7 \cdot 33 \pm 0 \cdot 47$ 1	$14 \cdot 92 \pm 0 \cdot 53$ 2 · 04	—	sehr variabel 9—25 mm
Kapsel Länge (mm): Breite (mm): Länge : Breite	$2 \cdot 44 \pm 0 \cdot 67$ $1 \cdot 44 \pm 0 \cdot 58$ 1 · 69 : 1	$3 \cdot 63 \pm 0 \cdot 59$ $2 \cdot 36 \pm 0 \cdot 65$ 1 · 54 : 1	—	sehr variabel
Kapselgestalt	birnförmig	birnförmig	—	birnförmig
Deckelhöhe (mm) $M \pm 3m$	$0 \cdot 57 \pm 0 \cdot 04$	$0 \cdot 70 \pm 0 \cdot 03$	—	sehr variabel
Deckelgestalt	kegelig	kegelig	—	kegelig
Verlauf der Reduktionsteilung	regelmäßig	regelmäßig	—	unregelmäßig
Sporofertilität	gut	gut	—	viele sterile Sporen
Sporendurchmesser (μ) Verhältnis	$34 \cdot 1 \pm 0 \cdot 45$ 1	$39 \cdot 2 \pm 0 \cdot 17$ 1 · 15	—	sehr variabel
Sporenstruktur	warzig-stachelig	warzig-stachelig	—	warzig-stachelig
Sexualität	monözisch	monözisch	monözisch	zwittrig und monözisch

Wir vergleichen zuerst den Hemiplonten Pi_H und seine bivalente Rasse Pi_H^2 , den Diplohemiplonten. Letzterer zeigt typischen Gigas-Charakter, wie es nach der Anwesenheit von je 2 gleichen Chromosomensätzen nicht anders zu erwarten ist. Solche Gigas-eigenschaften sind in Zellvolumen, Blattgestalt (Länge : Breite), Blattrand, Paraphysengestalt und -Größe, Antheridienlänge zu erkennen. Unverändert sind Blattrippe, Zellgestalt und Geschlechterverteilung. Auch die bisher völlige Gamosterilität stimmt mit der Gigasnatur überein. Der Diplohemiplont ist in einer Reihe Eigenschaften auch äußerlich die Gigasrasse des Hemiplonten.

Wenn wir den Diplohemiplonten und den Ausgangshaplonten Pi , also die beiden Pflanzen mit gleicher Chromosomenzahl gegenüberstellen, dann zeigt sich wieder an einer ganzen Reihe von Eigenschaften besonders in dem Verhältnis der beiden zu Pi_H , daß Pi kein Gigastypus ist (Zellvolumen, Blattrand, Paraphysen, Antheridien). Nachdem wir jetzt erkennen, daß die beiden Pi aufbauenden Chromosomensätze verschieden sind, ist dies auch verständlich. Zum Zustandekommen einer Gigasform ist durchaus nicht nur eine zahlenmäßige Verdoppelung der Chromosomen notwendig, sondern eine Verdoppelung des ganzen Genomes.

Vergleichen wir dann den Hemiplonten mit dem Haplonten, können wir aus dieser Gegenüberstellung einigermaßen entnehmen, welche Anlagen im Restgenom stecken müssen. Sie sind natürlich für diese Unterschiede (Blattrand, Blattrippe, Blattgestalt) verantwortlich zu machen. Darunter sind nun einige besonders interessant. Wir finden Eigenschaften, die bei Pi in stärkerer Vergrößerung, oft doppelter Größe auftreten als bei Pi_H , so vor allem die Setallänge, dann Paraphysen und Deckelhöhe. Es erscheint uns wahrscheinlich, daß gerade für diese Eigenschaften auch im Restgenom gleiche oder sehr ähnliche Anlagen vorhanden sind. Nachdem sie dann im Gesamtgenom von Pi in doppelter Auflage gelagert wären, ist die Vergrößerung verständlich. Doch kann sich dies nur auf einzelne Gene oder Gengruppen beziehen, nicht auf ganze Chromosomen, da eine Gleichheit im Chromosomensatz wieder höchstwahrscheinlich zu Störungen in der Reduktionsteilung führen müßte, was gerade bei der Wildform Pi durchaus nicht der Fall ist. Schließlich sei noch auf das Verhältnis der Kern- und Zellvolumina hingewiesen. Während letzteres fast gleich bleibt, ist das Kernvolumen bei Pi nahezu verdoppelt. Das Kernvolumen ist hier der Chromosomenzahl proportional, für das Zellvolumen gilt dies nicht. Nachdem ich bei manchen Bastarden auch das

Umgekehrte gefunden habe, müssen wir noch viel mehr Befunde abwarten, bis wir diese Zusammenhänge durchschauen können.

Schließlich sei noch Pi_H und Pi^2 gegenübergestellt. Ersteres enthält 2 Genome Pi_H , letzteres 4 Genome, nämlich 2 Pi_H - und 2 Restgenome. Daß Pi^2 Gigaseigenschaften besitzt, ist klar und daß die Größen oft noch über die des Diplohemiplonten hinausgehen, ist ebenfalls verständlich. Doch sind einige Eigenschaften vorhanden, wo nach unseren Erfahrungen die Werte viel höher liegen müßten, wie gerade in der Zellgröße. In manchen Fällen sind die Werte sogar beim Diplohemiplonten größer als beim Diplonten. Ich glaube, daß sich diese schwierigen Verhältnisse auch mit meinen bisherigen Erfahrungen an heteroploiden Moosen in Einklang bringen lassen, wenn man bedenkt, daß jetzt Pi in manchen Eigenschaften als Bastard und Pi^2 als tetraploider Bastard aufzufassen ist mit 2 Pi_H - und 2 Pi -Restgenomen. Gerade bei den plurivalenten Bastarden anderer Kreuzungen haben wir aber ein solches Herabdrücken der Werte gegenüber denen von reinen Linien gefunden.

Wir haben so den ersten Fall vor uns, daß von einem Hemiplonten-Organismus noch eine geringere Chromosomenstufe auf experimentellem Wege erreicht wurde. Neben den interessanten Konsequenzen, die diese Pflanze für unsere Arbeiten über die Wirkungen der Gene in verschiedenen Quantitäten hat, sei zum Schlusse noch besonders darauf hingewiesen, daß es unberechtigt ist, aus der Feststellung zahlenmäßiger Polyploidie-Reihen auf deren genetischen Zusammenhang zu schließen. Eine solche Reihe kann der Index einer genetischen Polyploidie-Reihe sein, meistens aber dürfte der hier bei Pi_H - Pi vorliegende Fall zu Grunde liegen, da sonst bei den höherchromosomigen Formen die Reduktionsteilungsstörungen und andere charakteristische Eigenschaften auftreten müßten, die wir von den experimentell hergestellten Gigasformen und den wirklichen Polyploidie-Typen kennen.

Die Feststellung dieses Hemiplonten-Typus mit $n = 18$ Chromosomen gibt uns aber auch noch die Möglichkeit in die Hand, an die plasmatische Vererbung bei der Kreuzung $Pi \times Hy$ mit erneuter Prüfung heranzutreten. Es ist klar, daß jede Möglichkeit, die experimentellen Ergebnisse dieser Kreuzung anders als durch plasmatische Vererbung zu erklären, besonders eingehend analysiert werden muß. Dadurch, daß die Eltern, Pi und Hy , sich in der Chromosomenzahl sehr stark zu unterscheiden scheinen, da Pi 36, Hy nach meinen bisherigen Untersuchungen 14 Chromosomen¹⁾ besitzt, ist der Einwand

1) Auf die differierenden Angaben von HEITZ komme ich später nach erneuter Untersuchung meines Materiales zurück.

gegeben, daß die höhere Chromosomenzahl von Pi die Ursache dafür ist, daß in der Nachkommenschaft so viele Pi auftreten. Die Hy-Typen könnten dadurch vielleicht seltener entstehen und schwerer zur Beobachtung gelangen. Die Auffassung ist aus folgenden Gründen nicht möglich. Rein statistisch ist die Wahrscheinlichkeit viel geringer, daß ein Genom mit 36 Chromosomen aufgebaut wird als mit nur 14 Chromosomen. Wenn Pi_H -Pflanzen mit 18 Chromosomen in der Nachkommenschaft häufiger auftreten würden, läge die Sache anders, diese kamen aber nie zur Beobachtung, sondern immer nur ganz normale Pi-Typen. Ferner kam der gesamte Inhalt einer Mooskapsel zur Beobachtung. Wenn also darin eine bestimmte Anzahl Pi-Pflanzen gefunden wurden, mußte die gleiche Anzahl Hy-Gonen vorhanden sein. Trotzdem kamen sie nicht zur Beobachtung. Für die $PiHy^2$ - und $PiHy^3$ -Sporogone war die Wahrscheinlichkeit noch größer zu Gunsten der reinen Hy-Pflanzen und trotzdem traten diese nicht auf. Die Auffassung ist also nicht möglich. Da uns aber das Experiment jetzt die Pflanze Pi_H mit 18 Chromosomen gegeben hat, so soll auch noch einmal die Hybride $Pi_H \times Hy$ hergestellt werden und so nochmals diese Frage auf experimentellem Wege geprüft werden. Daß es auch unser Wunsch ist, die zweite Pi_H -Pflanze mit dem Restgenom zu erhalten, wenn diese lebensfähig ist, braucht nicht betont zu werden. Die Versuche werden fortgesetzt und sollen noch manche der Fragen, die aufgerollt liegen, beantworten.

Aus dem
Physikalisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Danzig

Die Dissoziationswärme von Fluor.

Von

H. v. Wartenberg und J. Taylor.

Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1930.

§ 1. Von Herrn J. FRANCK¹⁾ ist eine Methode entwickelt worden, um aus dem Bandenspektrum eines unpolar gebundenen molekularen Gases seine Dissoziationswärme zu berechnen. Die Kanten der Absorptionsbanden rücken nach dem Ultraviolett immer enger zusammen, bis sie an der Konvergenzstelle in ein Kontinuum übergehen, das so gedeutet werden kann, daß von hier aus die Energie ausreicht zum Auseinanderschwingen in ein gewöhnliches und ein angeregtes Atom. Wenn auch im allgemeinen die Verhältnisse etwas komplizierter sind²⁾, so sind sie doch bei den Halogenen für die ersten Kontinua von J₂, Br₂, Cl₂ soweit geklärt, und die berechneten Dissoziationswärmen stimmen so gut mit den chemisch beobachteten überein, daß die Anwendung auf das Fluor keine Bedenken hat. Irgendeine Dampfdichte- oder Gleichgewichtsbestimmung der Dissoziationswärme von F₂ erscheint zudem z. Z. aussichtslos wegen seiner aggressiven Eigenschaften.

§ 2. Das Absorptionsspektrum des Fluor ist von GALE und MONK³⁾ in 70 bis 3000 mm Schichtlänge untersucht, wobei sie die Absorption der ultravioletten Bande nach Rot hin bis 4100 Å verfolgen konnten, ohne Bandenlinien erkennen zu können. Die Konvergenzstelle liegt also mindestens bei dieser Wellenlänge, vermutlich aber noch weiter im Rot. Immerhin ergibt sich schon daraus, daß die Dissoziationsarbeit vermutlich kleiner als 69 kcal. sein muß. Da schon bei Br₂ und Cl₂ nach KUHN⁴⁾ die Auflösung und Ausmessung des Banden-

1) J. FRANCK, Z. phys. Chem., **120**, 144. 1926.

2) Vgl. das Referat von W. FINCKELNBURG, Phys. Z. **31**, 1. 1930.

3) GALE und MONK, Phys. Rev., **29**, 211. 1927.

4) H. KUHN, Z. Phys. **39**, 77. 1926.

spektrums Schwierigkeiten macht, besteht also in Übereinstimmung mit der eben erwähnten Arbeit keine Hoffnung, beim F_2 auf diesem Wege die Konvergenzstelle zu finden, zumal mit den bescheidenen hier zur Verfügung stehenden Mitteln. Einfach ließ sich dagegen das Absorptionsspektrum mit kleiner Dispersion aufnehmen und die Wellenlänge für das Absorptionsmaximum feststellen. Wie KUHN gezeigt hat, liegt dieses Maximum nicht, wie man vielleicht erwarten könnte, an der Konvergenzstelle sondern weiter nach dem Ultraviolett hin. Die Abstände Δ in Å von Konvergenzstelle und Absorptionsmaximum sind nach KUHN:

	λ Maximum	λ Konvergenz	Δ
J_2	4600	4995	400
Br_2	4200	5107	900
Cl_2	3390	4785	1400.

Trägt man diese Differenzen gegen die Atomgewichte auf, so erhält man nach Fig. 1 eine Gerade, die die Differenz für Fluor auf 1570 Å zu extrapolieren gestattet. Um also für Fluor die über die Dissoziationsenergie entscheidende Konvergenzstelle zu finden, braucht man nur das Absorptionsmaximum festzustellen und 1570 Å zuzuzählen. Diese Methode ist rein empirisch und daher in Ermangelung einer theoretischen Deutung unsicher. Die Extrapolation

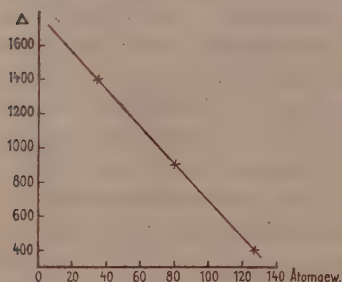


Fig. 1

vom Cl_2 bis F_2 ist aber nur klein und der wahrscheinliche Fehler von Δ kleiner als die Genauigkeit, mit der sich das Absorptionsmaximum selbst feststellen läßt.

§ 3. Zur Aufnahme des Absorptionsspektrum von F_2 diente ein kleiner Fuess'scher Spektograph, der mit einer Wasserstoffröhre beleuchtet wurde unter Zwischenschaltung einer 132 mm langen, mit Quarzfenstern verschlossenen Absorptionsröhre. Die Wasserstoffröhre wurde nach der einfacheren Form von BAY und STEINER⁵⁾ aus Jenaer Geräteglas mit umgeschmolzenem Kühlwassermantel gebaut und mit 200 mA bei ca. 2 mm Druck mit strömendem Wasserstoff betrieben. Da ein Silberbelag rasch verschwinden soll, war sie innen schwach vergoldet, was sich auch gut bewährte. Die sehr großen Al-Elektroden waren mit Glimmer bedeckt, wodurch

5) Z. BAY und K. STEINER, ZS. Phys. 59, 48. 1930. Fig. 1.

ein Durchschlag der Glaswand völlig vermieden wurde. Als Fenster war eine 2 cm Quarzlinse von 12 cm Brennweite aufgekittet zur helleren Beleuchtung des Spaltes. Auf Imagoplaten von SCHLEUSSNER bekam man mit 60 sec. Expositionsdauer gute Bilder mit einigen Hg-Linien. Das Absorptionsrohr war eine 2,5 cm weite Glasröhre mit mit Bleiglätteglycerinkitt aufgekitteten Quarzplatten und ebenso ange kitteten mit Graphit und einer Spur Vaseline geschmierten Kupferhähnen. Nach sorgfältiger Trocknung des Rohres greift das Fluor den Quarz praktisch garnicht, das Glas nur sehr langsam an. Das Fluor wurde nach einer hier ausgebauten Methode von LEBEAU⁶⁾ elektrolytisch aus KF, 3 HF entwickelt und durch Durchleiten durch eine mit fl. Luft gekühlte Waschflasche von HF und F₂O befreit und durch das Rohr geleitet, bis man sicher die Luft völlig verdrängt hatte. Dann wurde eine Aufnahme gemacht und nun aus einer Quecksilberbürette ein gemessenes trockenes Luftvolumen eingeleitet, während die entsprechende F₂-Menge abströmte, so daß nunmehr nur 80 % F₂ im Rohr vorhanden waren. Das BEER'sche Gesetz dürfte ohne weiteres gelten. Nachdem wieder eine Aufnahme gemacht war, wurde wiederum F₂ durch Luft verdrängt, so daß 60 %iges F₂ übrigblieb usw., bis alles F₂ verdrängt war. Natürlich wurde nach jeder Verdrängung ca. 5 Min. bis zur völligen Durchmischung der Gase gewartet. Eine so erhaltene Aufnahme zeigt Fig. 2. Bei dieser ist noch das Cl₂-Spektrum mit aufgenommen in nur 50 mm dicker Schicht, woraus ohne weiteres die sehr viel kräftigere Absorption von Cl₂ zu ersehen ist.

Absorptionsspektren mit 60 sec. Expositionsdauer.

- 1) Cl₂ Schichtlänge 50 mm
- 2) F₂ Schichtlänge 132 mm
- 3) F₂ Schichtlänge 132 mm
auf 80 % F₂-Gehalt verdünnt
- 4) F₂ Schichtlänge 132 mm
auf 60 % F₂-Gehalt verdünnt
- 5) F₂ Schichtlänge 132 mm
auf 30 % F₂-Gehalt verdünnt
- 6) Luft
- 7) Luft Kontrolle.

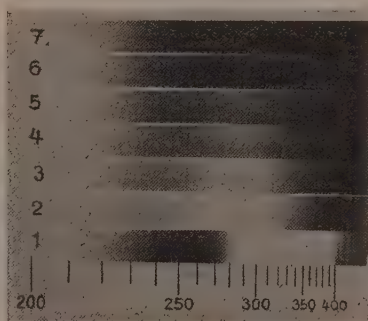
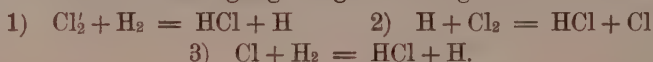


Fig. 2

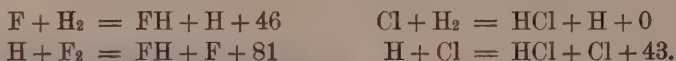
6) LEBEAU, C. R. **181**, 917. 1925.

§ 4. Das Bild läßt direkt das Maximum der Absorption bei $2850 \pm 50 \text{ \AA}$ ablesen, da die Plattenempfindlichkeit über das ganze Intervall anscheinend praktisch konstant ist. Eine Durchmessung mit dem HARTMANN'schen Mikrophotometer gab ein flaches Maximum, das seine Lage auch nicht genauer zu ermitteln gestattete. Zählt man hierzu, wie in § 2 erläutert, $1570 \text{ \AA}$ zu, so resultiert für die Konvergenzstelle $4420 \pm 50 \text{ \AA}$ entsprechend einer Zerfallsenergie von $64,0 \text{ kcal}$. Von dieser Zerfallsenergie in ein gewöhnliches und ein angeregtes Atom muß noch die Anregungsenergie von $F \sim 0,025 \text{ V} \sim 0,5 \text{ kcal}^7)$ abgezogen werden, so daß für die Dissoziationswärme des F_2 $63,5 \pm 0,7 \text{ kcal}$. resultieren. Diese Bestimmung scheint also ebenso genau wie die neuere⁸⁾ der Bildungswärme des HF $64 \pm 1 \text{ kcal}$.

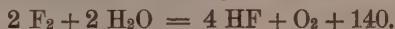
§ 5. Die Lage der Absorptionsbande des Fluors bei $2850 \text{ \AA}$ ließ den Versuch interessant erscheinen, das photochemische Verhalten des F_2 - H_2 -Gemisches zu prüfen. In einer viel diskutierten Arbeit haben die Herren COEHN und JUNG⁹⁾ gezeigt, daß die Vereinigung von Cl_2 und H_2 in möglichst trockenem Zustand nur bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge $< 3000 \text{ \AA}$ erfolgt, d. h. Quanten erfordert, deren Energie zur H_2 -Dissoziation ausreicht. Sie gewinnen dann die für die rasche Vereinigung nötigen Kettenglieder auf dem Wege:



Dieses einfache, aber nicht unwidersprochene¹⁰⁾ Schema kann erst recht für $F_2 + H_2$ gelten, da die Wärmetönungen sehr viel günstiger liegen:



Die beim $Cl_2 - H_2$ -Gemisch im sichtbaren Gebiet auftretende Komplikation durch H_2O , wo der primäre Vorgang die Cl_2 -Zerlegung und Zwischenreaktion mit H_2O ist, ist bei F_2 ausgeschlossen, da Gasgemische mit F_2 immer extrem trocken sind, so trocken, wie es sonst kein Mittel bewirkt. F_2 reagiert stets sofort mit H_2O :



Die Gleichgewichtskonstante $\frac{p_{F_2}^2 \cdot p_{H_2O}^2}{p_{HF}^4 \cdot p_{O_2}}$ ist nach dem NERNST'schen

7) J. FRANCK l. c. 153.

8) v. WARTENBERG und FITZNER, Z. anorg. Chem., **151**, 312. 1926.

9) COEHN und JUNG, Z. phys. Ch., **110**, 705. 1924.

10) Vgl. den ausführlichen Bericht von THON, Fortschr. der Chemie, Physik und phys. Ch., **18**, H. 11, 68. 1926.

Wärmethorem bei Zimmertemperatur 10^{-110} . Bei $p_{F_2} = 1$ und p_{HF} und $p_{O_2} = 10^{-3}$ Atm. kommt man auf 10^{-50} Atm. für p_{H_2O} gegenüber ca. 10^{-11} Atm. über P_2O_5 . Dabei wird noch das aus der aufgequollenen Glaswand langsam abgegebene Wasser sofort beseitigt, so daß also das Gas stets völlig trocken ist.

F_2 und H_2 reagieren bei Zimmertemperatur nur unter besonderen noch nicht klaren Verhältnissen miteinander, wie im Gegensatz zu den Lehrbüchern von dem einen von uns gezeigt worden ist¹¹⁾; auch bei 100° in Platingefäßen ist die Reaktion noch langsam. Es war nach obigem aber nicht unmöglich, daß bei Belichtung im Ultraviolett raschere Vereinigung erfolgen würde. Zur Prüfung wurde eine mit einer Quarzplatte verschlossene, ca. 10 cm lange Glasröhre mit rd $\frac{4}{5}$ Atm. H_2 gefüllt und dann $\frac{1}{5}$ Atm. F_2 zugelassen. An der Glasröhre befand sich noch ein mit einem Hahn absperrbares Hg-Manometer, das durch seinen Ausschlag plötzliche Erwärmung durch Explosion zeigen sollte. Einige mm vor der Quarzplatte ließ man laut knallende Funken eines 30 cm Induktor mit paralleler Oelkapazität von 0,05 m F zwischen Al-Elektroden überspringen, die intensive Linien bei 2816 (Absorptionsmaximum des F_2) und 1989—1854 (Absorption des O_2) geben. Es erfolgte aber nie eine Explosion, und eine Analyse des Gasgemisches vor und nach dem Versuch (Durchleiten durch festes trockenes NaCl, Titrieren des freigemachten Chlors) gab praktisch denselben F_2 -Gehalt. Da das F_2 sicher angeregt wird (Theorie des Grenzkontinuums von FRANCK), die Energie sicher zur Dissoziation von H_2 und F_2 ausreicht und die naheliegenden Zwischenreaktionen stark exotherm verlaufen, frappt dies Resultat etwas. Es sieht so aus, als ob andere Kettenreaktionen maßgebend wären, die durch einen unbekannten Umstand, etwa durch die Trockenheit, abgeschnitten werden. Dieser Umstand würde für die THON'sche Auffassung sprechen, daß bei COEHN und JUNG durch O_2 -Spuren, die im Licht mit H_2 H_2O geben, doch der gewöhnliche Mechanismus, wenn auch langsamer, einsetzt, während hier bei F_2 auch diese Wasserspuren weggefangen werden. Dieses negative Resultat bildet ein gutes Beispiel für die von NERNST¹²⁾ betonte noch bestehende Unmöglichkeit, photochemische Voraussagen machen zu können, da die eigentlichen Elementarprozesse noch unklar sind.

11) v. WARTENBERG und FITZNER, Z. anorg. Ch., **151**, 314. 1926.

12) W. NERNST, Theoretische Chemie. 1926. S. 899.

Über analytische Funktionen, die in Teilgebieten des Einheitskreises beschränkt sind.

Von

Werner Fenchel in Göttingen.

Vorgelegt von E. LANDAU in der Sitzung am 9. Mai 1930.

Mit $\mathcal{G}$ bezeichnen wir ein beliebiges einfachzusammenhängendes Teilgebiet des Einheitskreises der komplexen Ebene. Randpunkte des Gebietes $\mathcal{G}$, die im Innern des Einheitskreises liegen, werden kurz innere Randpunkte genannt.

Wir führen im Einheitskreis die kreisgeometrische POINCARÉsche Maßbestimmung ein und bezeichnen, falls z zu $\mathcal{G}$ gehört, mit $\{z\}$ den Minimalabstand des Punktes z vom Rande von $\mathcal{G}$ im Sinne dieser Maßbestimmung. Dann soll der folgende Satz bewiesen werden:

Satz 1: *Ist $f(z)$ eine in $\mathcal{G}$ reguläre Funktion, die dort absolut kleiner als 1 ist und für die bei Annäherung an jeden inneren Randpunkt bei festem $\delta < 1$*

$$(1) \quad \limsup |f(z)| \leq \delta$$

gilt, so ist

$$(2) \quad |f(z)| \leq \delta^{\frac{2}{\pi} \arcsin \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\{z\}}}$$

Der Wortlaut des Satzes ist gegenüber beliebigen linearen Transformationen der z -Ebene invariant, wenn statt des Einheitskreises ein beliebiger Kreis oder eine Halbebene genommen wird und wenn die POINCARÉsche Maßbestimmung in bezug auf diesen Kreis bzw. in bezug auf diese Halbebene eingeführt wird.

Falls $\mathcal{G}$ von endlich vielen JORDANbögen begrenzt wird, erhält man aus einem OSTROWSKI-NEVANLINNASchen Satz¹⁾ für jedes abge-

1) L. BIEBERBACH, *Lehrbuch der Funktionentheorie*, Bd. II [Leipzig und Berlin, 1927], S. 127.

Vgl. hierzu auch E. LANDAU, *Über den MILLOUXschen Satz* [Nachr. v. d. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, Math.-Phys. Kl. (1930), S. 1—9], S. 2, Fußnote 1).

schlossene Teilgebiet von $\mathfrak{G}$ eine Abschätzung der Form

$$|f(z)| \leq \delta^k, \quad k > 0.$$

Hierbei hängt aber k in komplizierter Weise von den beiden Gebieten ab.

Der obige Satz enthält den folgenden Satz von MILLOUX²⁾:

Ist $f(z)$ in $|z| < 1$ regulär, dort $|f| < 1$ und auf einem von 0 nach 1 gehenden, ganz im Einheitskreis verlaufenden JORDANbogen $|f| \leq \delta < 1$, so ist

$$|f(z)| \leq \delta^{p(1-|z|)},$$

wo p eine absolute positive Konstante ist.

Dies ergibt sich so: Man wähle für $\mathfrak{G}$ den Einheitskreis ohne den Kurvenbogen. Dann gehört 0 nicht zum Gebiet; folglich ist $\{z\}$ nicht größer als die kreisgeometrische Entfernung von 0 und z , also

$$\{z\} \leq \log \frac{1+|z|}{1-|z|}.$$

Wir haben daher in diesem Fall nach (2)

$$|f(z)| \leq \delta^{\pi \arcsin \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{1-|z|}{1+|z|}} \leq \delta^{\frac{1}{\pi\sqrt{2}}(1-|z|)}.$$

Das Haupthilfsmittel beim Beweis von Satz 1 ist die JACOBI-JENSENSCHE Formel und der folgende Satz 2.

Mit $\mathfrak{Z}_0$ bezeichnen wir im Folgenden ein Gebiet $\mathfrak{G}$, das aus dem Einheitskreis durch Fortlassen eines JORDANbogens entsteht, der von der Peripherie ausgehend im Innern des Einheitskreises verläuft und 0 nicht trifft.

Satz 2: $\varphi(x) = q(x + \dots)$, $q > 0$ sei die (bekanntlich am Rande stetige) Funktion, die den Einheitskreis auf ein Gebiet $\mathfrak{Z}_0$ abbildet. Der JORDANbogen gehe bei dieser Abbildung aus einem Kreisbogen der Länge α hervor. Dann ist

$$\alpha \geq 2 \arccos q \geq 4 \arcsin \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\Delta},$$

wenn Δ den kreisgeometrischen Minimalabstand des Nullpunktes von der JORDANKurve bezeichnet.

2) H. MILLOUX, *Le théorème de M. Picard, suites de fonctions holomorphes, fonctions méromorphes et fonctions entières* [Journal de Mathématiques pures et appliquées, Ser. 9, Bd. 3 (1924), S. 345—401], S. 348.

Einfachere Beweise bei E. LANDAU a. a. O. und G. PÓLYA, *Untersuchungen über Lücken und Singularitäten von Potenzreihen* [Mathematische Zeitschrift, Bd. 29 (1929), S. 549—640], S. 633—634.

In § 1 wird Satz 2 und mit seiner Hilfe ein analoger Satz 2' für eine andere Gebietsklasse bewiesen³⁾. In § 2 wird hieraus der Satz 1 gefolgert. In § 3 werden einige Bemerkungen über die Güte der gewonnenen Abschätzungen gemacht.

§ 1.

Zum Beweis des Satzes 2 verwenden wir den folgenden Satz von LÖWNER⁴⁾:

Satz 3: $\psi(x)$ sei im Einheitskreis regulär, dort $|\psi| < 1$ und $\psi(0) = 0$. ψ nehme auf einem Bogen $\mathfrak{B}$ der Länge β des Einheitskreises stetige Randwerte vom Betrag 1 an. Durchläuft dann x den Bogen $\mathfrak{B}$ im positiven Sinne, so beschreibt ψ im positiven Sinne einen Bogen des Einheitskreises, dessen Länge größer oder gleich β ist.

$\varphi(x)$ sei die in Satz 2 angegebene Abbildungsfunktion von $|x| < 1$ auf $\mathfrak{F}_0$. Dann erfüllt die Funktion

$$(3) \quad \psi(x) = \frac{\frac{\varphi(x)}{x} - q}{1 - \frac{\varphi(x)}{x} q}$$

offenbar die Voraussetzungen von Satz 3 mit $\beta = 2\pi - \alpha$, wenn α die Bedeutung aus Satz 2 hat; denn auf einem Bogen $\mathfrak{B}$ der Länge $2\pi - \alpha$ ist φ , also $\frac{\varphi}{x}$, also ψ vom Betrag 1.

Bei der Abbildung φ geht $\mathfrak{B}$ in die ganze Peripherie des Einheitskreises ohne einen Punkt, d. h. in einen Bogen der Länge 2π über. Durch die Funktion $\frac{\varphi}{x}$ wird also $\mathfrak{B}$ in einen Bogen $\mathfrak{A}$ der Länge $2\pi - (2\pi - \alpha) = \alpha$ übergeführt. Das Bild $\mathfrak{C}$ von $\mathfrak{A}$ bei der linearen Abbildung $\frac{y-q}{1-yq}$ ist folglich das ψ -Bild von $\mathfrak{B}$. Die Länge von $\mathfrak{C}$ sei γ . Dann ist also nach Satz 3

$$(4) \quad \gamma \geq 2\pi - \alpha.$$

Nun ist

$$\gamma = \int_{\mathfrak{A}} \frac{d}{d\vartheta} \arccos \frac{e^{i\vartheta} - q}{1 - e^{i\vartheta} q} d\vartheta = \int_{\mathfrak{A}} \frac{1 - q^2}{1 - 2q \cos \vartheta + q^2} d\vartheta.$$

3) Daß Satz 2' leicht aus Satz 2 gefolgert werden kann, ist mir von Herrn LÖWNER mitgeteilt worden. Diese Bemerkung gestattete, die ursprüngliche Herleitung von Satz 1 zu vereinfachen.

4) K. LÖWNER, *Untersuchungen über schlichte konforme Abbildungen des Einheitskreises*. I [Mathematische Annalen, Bd. 89 (1923), S. 103—121], S. 111—112.

Der Integrand nimmt für $0 \leq \vartheta < \pi$ monoton ab und ändert sich bei Ersetzung von ϑ durch $2\pi - \vartheta$ nicht. Es ist also (man beachte, daß $\mathfrak{A}$ die Länge α hat)

$$\gamma \leq \int_{-\frac{\alpha}{2}}^{\frac{\alpha}{2}} \frac{d}{d\vartheta} \arccos \frac{e^{i\vartheta} - q}{1 - e^{i\vartheta} q} d\vartheta = 2 \arccos \frac{e^{i\frac{\alpha}{2}} - q}{1 - e^{i\frac{\alpha}{2}} q} = \alpha_q.$$

(4) liefert also

$$\alpha_q \geq 2\pi - \alpha$$

oder wegen $\alpha < 2\pi$, $\alpha_q < 2\pi$

$$\operatorname{ctg} \frac{\alpha_q}{2} \leq -\operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2}.$$

Nun ist

$$\operatorname{ctg} \frac{\alpha_q}{2} = \operatorname{ctg} \arccos \frac{e^{i\frac{\alpha}{2}} - q}{1 - e^{i\frac{\alpha}{2}} q} = \frac{(1+q^2) \cos \frac{\alpha}{2} - 2q}{(1-q^2) \sin \frac{\alpha}{2}},$$

also

$$\frac{(1+q^2) \cos \frac{\alpha}{2} - 2q}{1-q^2} \leq -\cos \frac{\pi}{2},$$

$$\cos \frac{\alpha}{2} \leq q,$$

$$(5) \quad \alpha \geq 2 \arccos q.$$

Nach dem PICKschen Verzerrungssatz für schlichte, beschränkte Funktionen⁵⁾ ist, wenn $\mathcal{A}$ die Bedeutung aus Satz 2 hat,

$$q \leq 1 - e^{-2\mathcal{A}}.$$

Ferner ist wegen $\cos 2x = 1 - 2 \sin^2 x$

$$\arccos(1 - e^{-2\mathcal{A}}) = 2 \arcsin \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\mathcal{A}}.$$

(5) liefert also

$$\alpha \geq 2 \arccos q \geq 4 \arcsin \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\mathcal{A}},$$

womit Satz 2 vollständig bewiesen ist.

5) G. PICK, Über die konforme Abbildung eines Kreises auf ein schlichtes und zugleich beschränktes Gebiet [Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, math.-naturwiss. Klasse, Bd. 126 (1917), S. 247–263], insbesondere S. 258.

Betrachten wir nun ein Gebiet $\mathfrak{G}$ der folgenden Art. Es soll begrenzt sein von endlich vielen Bögen des Einheitskreises und endlich vielen JORDANbögen, deren Endpunkte auf der Peripherie liegen und die sonst ganz im Innern des Einheitskreises verlaufen. Keine zwei dieser Kurven mögen innere Punkte gemeinsam haben. Ein Gebiet dieser Art bezeichnen wir mit $\mathfrak{J}^*$ und, falls der Nullpunkt dazu gehört, auch mit $\mathfrak{J}_0^*$.

$\varphi^*(x)$ sei die Funktion, die den Einheitskreis so auf $\mathfrak{J}_0^*$ abbildet, daß der Nullpunkt und die Richtungen in ihm fest bleiben. φ^* ist am Rande stetig; es gibt also punktfremde Teilbögen des Einheitskreises $\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \dots, \mathfrak{B}_n$, mit den Längen $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n$, die in die zum Rande von $\mathfrak{J}_0^*$ gehörenden Bögen des Einheitskreises übergehen. $\mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_2, \dots, \mathfrak{A}_m$ seien die Bögen des Einheitskreises, die bei der Abbildung φ^* in die im Innern des Einheitskreises gelegenen Randkurven von $\mathfrak{J}_0^*$ übergeführt werden. Sind $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_m$ die Längen von $\mathfrak{A}_1, \mathfrak{A}_2, \dots, \mathfrak{A}_m$, so ist offenbar

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \dots + \alpha_m + \beta_1 + \beta_2 + \dots + \beta_n = 2\pi.$$

Jedem Gebiet $\mathfrak{J}_0^*$ ordnen wir ein Gebiet $\mathfrak{J}_0$ in folgender Weise zu. $\mathcal{A}$ bezeichne den kreisgeometrischen Minimalabstand des Nullpunktes vom Rande von $\mathfrak{J}_0^*$. P sei ein Punkt des Randes mit dieser Entfernung von 0. Von der durch P gehenden Randkurve von $\mathfrak{J}_0^*$ sei j der eine die Peripherie mit P verbindende Teilbogen. Das $\mathfrak{J}_0^*$ zuzuordnende Gebiet $\mathfrak{J}_0$ ist dann der Einheitskreis ohne j .

$\mathfrak{J}_0$ enthält offenbar $\mathfrak{J}_0^*$. Daher ist, wenn φ die Bedeutung aus Satz 2 mit dem eben erwähnten $\mathfrak{J}_0$ hat, die Funktion

$$\chi(x) = \varphi^{-1}(\varphi^*(x))$$

im Einheitskreis regulär und schlicht. Sie erfüllt mit jedem $\mathfrak{B}_v$ statt $\mathfrak{B}$ die Voraussetzungen des LÖWNERschen Satzes 3.

Sei Q der auf der Peripherie gelegene Endpunkt von j . Dann geht bei der Abbildung φ^* jeder Bogen $\mathfrak{B}_v$ in einen Teilbogen der bei Q punktierten Kreisperipherie über. Bei der Abbildung φ^{-1} geht diese punktierte Peripherie in einen Bogen $\mathfrak{B}'$ der Länge $2\pi - \alpha$ über, wenn α die Bedeutung aus Satz 2 hat. Vermittelt χ gehen also die Bögen $\mathfrak{B}_1, \mathfrak{B}_2, \dots, \mathfrak{B}_n$ in punktfremde Teilbögen $\mathfrak{B}'_1, \mathfrak{B}'_2, \dots, \mathfrak{B}'_n$ von $\mathfrak{B}'$ über. Sind $\beta'_1, \beta'_2, \dots, \beta'_n$ die Längen von $\mathfrak{B}'_1, \mathfrak{B}'_2, \dots, \mathfrak{B}'_n$, so ist also

$$2\pi - \alpha \geq \beta'_1 + \beta'_2 + \dots + \beta'_n$$

und nach Satz 3

$$\beta'_v \geq \beta_v,$$

also

$$2\pi - \alpha \geq \beta_1 + \beta_2 + \cdots + \beta_n = 2\pi - (\alpha_1 + \alpha_2 + \cdots + \alpha_m),$$

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \cdots + \alpha_m \geq \alpha.$$

Satz 2 ergibt also

$$\alpha_1 + \alpha_2 + \cdots + \alpha_m \geq 4 \arcsin \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\Delta}.$$

Wir haben so das folgende Resultat gewonnen:

Satz 2': Wird der Einheitskreis unter Festhaltung des Nullpunktes auf ein Gebiet $\mathfrak{S}_0^*$ konform abgebildet, so ist die Summe der Längen derjenigen Bögen des Einheitskreises, die in innerhalb des Einheitskreises gelegene Randkurven von $\mathfrak{S}_0^*$ übergehen, mindestens $4 \arcsin \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\Delta}$, wenn Δ die kreisgeometrische Minimalentfernung des Randes von 0 bezeichnet.

§ 2.

Aus dem letzten Resultat ergibt sich leicht der Satz 1 für ein Gebiet $\mathfrak{S}^*$.

Sei z der im Folgenden feste Punkt aus $\mathfrak{S}^*$, für den die Ungleichung (2) bewiesen werden soll. $f(\xi)$ erfülle in $\mathfrak{S}^*$ die Voraussetzungen von Satz 1. $L(\xi)$ sei eine lineare Funktion, die den Einheitskreis so auf sich abbildet, daß z in 0 übergeht. Durch L wird also $\mathfrak{S}^*$ in ein Gebiet $\mathfrak{S}_0^*$ übergeführt. φ^* sei die zu diesem $\mathfrak{S}_0^*$ gehörige Abbildungsfunktion aus § 1. Dann hat die Funktion

$$F(x) = f(L^{-1}(\varphi^*(x)))$$

die folgenden Eigenschaften:

- 1) F ist für $|x| < 1$ regulär und dort absolut kleiner als 1.
- 2) Bei Annäherung an alle Punkte endlich vieler Teilbögen des Einheitskreises ist

$$\limsup |F(x)| \leq \delta.$$

Die Eigenschaft 2) ergibt sich unmittelbar aus (1) und der Stetigkeit von φ^* am Rande.

Bezeichnet a die Längensumme der in 2) genannten Bögen, so genügt es zum Beweis von Satz 1, für Funktionen F mit den Eigenschaften 1) und 2) zu zeigen

$$(6) \quad |F(0)| \leq \delta^{\frac{a}{2\pi}};$$

denn es ist

$$f(z) = F(0), \quad \Delta = \{z\}$$

und nach § 1

$$\alpha \geq 4 \arcsin \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\Delta},$$

wenn Δ wie bisher den kreisgeometrischen Minimalabstand des Nullpunktes vom Rande von $\mathfrak{S}_0^*$ bedeutet.

Nach der JACOBI-JENSENSCHEN Formel⁶⁾ ist für $0 < r < 1$

$$|F(0)| \leq e^{\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \log |F(re^{i\vartheta})| d\vartheta}.$$

$\varepsilon > 0$ und η mit $0 < \eta < \alpha$ seien gegeben. Aus 2) folgt, daß für alle an 1 genügend nahen r auf endlich vielen Teilbögen des Kreises $|x| = r$, deren Längensumme mindestens $\alpha - \eta$ ist, die Ungleichung

$$|F(x)| \leq \delta + \varepsilon$$

gilt. Also ist

$$|F(0)| \leq (\delta + \varepsilon)^{\frac{\alpha - \eta}{2\pi}}.$$

Die Grenzübergänge $\eta \rightarrow 0$, $\varepsilon \rightarrow 0$ ergeben (6).

Damit ist Satz 1 für $\mathfrak{S}^*$ bewiesen.

Sei nun ein beliebiges Gebiet $\mathfrak{G}$ gegeben. $f(z)$ erfülle in ihm die Voraussetzungen von Satz 1.

z sei ein fester Punkt von $\mathfrak{G}$, für den (2) bewiesen werden soll. Der Kreis $|\xi| = \varrho < 1$ werde so gewählt, daß z in seinem Innern liegt. $\mathfrak{R}_\varrho$ sei die Menge der in $|\xi| \leq \frac{1+\varrho}{2}$ enthaltenen Randpunkte von $\mathfrak{G}$. Zu jedem positiven ε gibt es nach (1) ein $\eta(\varrho, \varepsilon) > 0$, so daß in jedem Punkt ξ von $\mathfrak{G}$, der von $\mathfrak{R}_\varrho$ höchstens um η entfernt ist, die Ungleichung

$$(7) \quad |f(\xi)| \leq \delta + \varepsilon$$

gilt. Es sei alsbald $\eta < \frac{1-\varrho}{2}$. Zu diesem η wählen wir ein doppelpunktfreies, geschlossenes Polygon $\mathfrak{P}_\eta$ mit folgenden Eigenschaften:

- a) z gehört zum Innern von $\mathfrak{P}_\eta$.
- b) $\mathfrak{P}_\eta$ ist in $\mathfrak{G}$ enthalten.
- c) Jeder Punkt von $\mathfrak{P}_\eta$ hat vom Rand von $\mathfrak{G}$ höchstens den Abstand η .⁷⁾

6) BIEBERBACH a. a. O. S. 126.

7) Ein solches Polygon findet man z. B. folgendermaßen. Man überdecke die Ebene so mit einem Quadratnetz, daß z dem Innern eines Quadrates angehört

Dann gilt (7) in allen Punkten von $\mathfrak{B}_\eta$, soweit sie zu $|\xi| \leq \varrho$ gehören; denn zu jedem solchen Punkt muß es nach c) und wegen $\eta < \frac{1-\varrho}{2}$ einen zu $\mathfrak{R}_\varrho$ gehörigen Punkt geben, der von ihm um höchstens η entfernt ist.

Der Durchschnitt von $|\xi| < \varrho$ und dem Innern von $\mathfrak{B}_\eta$ besteht aus einem oder mehreren Gebieten von der mit $\mathfrak{J}^*$ bezeichneten Art (allerdings in bezug auf den Kreis $|\xi| < \varrho$ statt $|\xi| < 1$). Wir wählen dasjenige, das z enthält. In diesem Gebiet erfüllt $f(\xi)$ die Voraussetzungen von Satz 1 mit $|\xi| < \varrho$ statt $|\xi| < 1$, $\delta + \varepsilon$ statt δ . Es ist also nach dem oben Bewiesenen

$$|f(z)| \leq (\delta + \varepsilon)^{\frac{2}{\pi}} \arcsin \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-D_\varrho},$$

wobei D_ϱ die kreisgeometrische Minimalentfernung von z und $\mathfrak{B}_\eta$, gemessen in bezug auf den Kreis $|\xi| < \varrho$, bedeutet. Ist $\mathcal{A}_\varrho$ die entsprechend gemessene Minimalentfernung von z und dem Rande von $\mathfrak{G}$, so ist wegen der Eigenschaften a) und b) von $\mathfrak{B}_\eta$

$$D_\varrho \leq \mathcal{A}_\varrho,$$

also

$$|f(z)| \leq (\delta + \varepsilon)^{\frac{2}{\pi}} \arcsin \frac{1}{\sqrt{2}} e^{-\mathcal{A}_\varrho}.$$

Bei $\varrho \rightarrow 1$ ist $\mathcal{A}_\varrho \rightarrow \mathcal{A}$. Dieser Grenzübergang und $\varepsilon \rightarrow 0$ liefert also die Behauptung (2).

§ 3.

Die in den Sätzen 1 und 2 angegebenen Schranken lassen sich verbessern. Wendet man nämlich den LÖWNERschen Satz 3 nicht auf die in § 1 angegebene Funktion ψ , sondern $(\varphi(x) = q(x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots))$ gesetzt) auf

$$\psi_1 = \frac{\frac{\psi}{x} - \frac{a_2 q}{1-q^2}}{1 - \frac{\psi}{x} \frac{a_2 q}{1-q^2}}$$

und daß die Diagonalen der Quadrate sowohl kleiner als η als auch kleiner als der Abstand von z und dem Rande von $\mathfrak{G}$ sind. Das z enthaltende Quadrat gehört dann ganz zu $\mathfrak{G}$. Die Vereinigungsmenge aller Quadrate mit Rand, die ganz zu $\mathfrak{G}$ gehören, besteht aus endlich vielen einfachzusammenhängenden Polygonbereichen. Der Rand des den Punkt z enthaltenden leistet das Gewünschte.

an und berücksichtigt die PICKsche Ungleichung ⁸⁾

$$|a_2| \leq 2(1 - q),$$

so erhält man in Satz 2

$$\alpha \geq 4 \arcsin \frac{\sqrt{3}}{2} e^{-\Delta}$$

und eine entsprechende Verschärfung von Satz 1, (2).

Dies soll jedoch nicht durchgeführt werden, da sich auch hiermit noch nicht die beste Schranke ergibt. Anwendung des Satzes 3 auf eine passende lineare Funktion von ψ_1 und Berücksichtigung der LÖWNERschen Ungleichung ⁹⁾

$$|a_3| \leq 3 - 4q + q^2$$

führt nämlich zu noch besseren Resultaten. Weiter kann man in dieser Weise nicht gehen, da scharfe Schranken für die Koeffizienten $a_4, a_5, \dots$ noch nicht bekannt sind.

Es sei noch erwähnt, daß die bestmögliche Schranke in Satz 2 höchstens

$$4 \arcsin e^{-\Delta}$$

ist; denn α nimmt diesen Wert für den längs des positiven Radius von $\frac{e^{\Delta}-1}{e^{\Delta}+1}$ bis 1 aufgeschnittenen Einheitskreis an.

8) PICK a. a. O. S. 252.

9) LÖWNER a. a. O. S. 120.

Über die elastischen Eigenschwingungen symmetrischer Systeme.

Von

E. Wigner, z. Z. in Princeton, N. J.

Vorgelegt von M. BORN in der Sitzung am 23. Mai 1930.

1. Bekanntlich kann man in der Quantenmechanik die Symmetrieeigenschaften eines Systems zur Bestimmung seiner Bewegungstypen nutzbar machen. Durch die Angabe „die Energie¹⁾ ist E^u ist eine endliche Mannigfaltigkeit von Zuständen in drehungsinvarianter Weise charakterisiert. So etwas ist in der klassischen Mechanik im allgemeinen nicht möglich, weil die Anfangsbedingungen eine zu große Rolle spielen.

Eine Ausnahme hiervon bilden die elastischen Schwingungen eines Punktsystems um seine Gleichgewichtskonfiguration. Die Bewegungsgleichungen sind in diesem Falle linear (d. h. die Superposition zweier möglicher Schwingungen ist wieder eine mögliche Schwingung), sodaß die Verhältnisse ganz analog zu denen der Quantenmechanik sind. Es ist daher zu erwarten, daß man mit denselben Mitteln, die man dort gebrauchen kann, auch hier zum Ziele kommt.

Die Frage der elastischen Schwingungen symmetrischer Gebilde, die wir hier untersuchen wollen, bildet auch den Gegenstand einer älteren Arbeit von BRESTER²⁾, der sie mit ganz elementaren Hilfsmitteln vollständig gelöst hat. Wenn hier diese Aufgabe noch einmal behandelt wird, so sei das damit entschuldigt, daß die eingangs erwähnten gruppentheoretischen Mittel ihr ganz be-

1) Wenn E eine Stelle des diskreten Spektrums mit nur endlich vielen Eigenfunktionen ist.

2) C. J. BRESTER, Diss. Utrecht 1923, angefertigt im Göttinger Institut für theor. Physik. S. 8—90. Einen speziellen Fall behandelt auch D. M. DENNISON, Astroph. Journ. 62. 87. 1925, den der Schwingungen eines CH_4 -Moleküls, den wir als Beispiel gebrauchen werden.

sonders angepaßt erscheinen und daß man mit ihrer Hilfe auch zu einer besseren Übersicht der BRESTER'schen Theorie gelangt.

Wir betrachten im folgenden die Schwingungen eines Systems von n Punkten, die durch elastische Kräfte aneinandergebunden sind³⁾. Der Schwerpunkt des Systems befinde sich im Nullpunkt des Koordinatensystems; in der Ruhelage seien die Koordinaten der Atome die Komponenten der Vektoren⁴⁾ $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n$, während die Verrückungen aus den Gleichgewichtslagen durch die Vektoren $\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2, \dots, \mathbf{f}_n$ gegeben sind, die Koordinaten der Teilchen die Komponenten von $\mathbf{r}_1 + \mathbf{f}_1, \mathbf{r}_2 + \mathbf{f}_2, \dots, \mathbf{r}_n + \mathbf{f}_n$ sind. Die $\mathbf{f}_k$ hängen noch von der Zeit ab, aber sie sind immer klein gegen die $\mathbf{r}_k$, für die Eigenschwingungen ist die Zeitabhängigkeit der $\mathbf{f}_k$ durch einen Faktor $\sin r(t - t_0)$ gegeben. Die n Vektoren $\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2, \dots, \mathbf{f}_n$, einer Verrückung kann man auch zu einem $3n$ dimensionalen Vektor $\mathbf{f}$ zusammenfassen.

Das ganze System soll eine Symmetrie haben, d. h. es soll eine Gruppe $\mathcal{G}$ von dreidimensionalen Drehungen⁵⁾ ($R_{\alpha\beta}$) existieren, die die Gleichgewichtskonfiguration in sich überführt. Es gilt also für jede Transformation R der Gruppe und alle k und α .

$$(1) \quad \sum_{\beta=1}^3 R_{\alpha\beta} \mathbf{r}_{k\beta} = \mathbf{r}_{l\alpha} \text{ oder einfach } R\mathbf{r}_k = \mathbf{r}_l,$$

wobei noch das k te und das l te Teilchen gleichartig (z. B. beide Wasserstoffatome) sein müssen⁶⁾. Die Nummer l des Teilchens, auf dessen Platz das k te Teilchen durch R gerückt wird, nennen wir $R(k)$, dann lautet (1)

$$(1a) \quad \sum_{\beta=1}^3 R_{\alpha\beta} \mathbf{r}_{k\beta} = \mathbf{r}_{R(k), \alpha}; \quad R\mathbf{r}_k = \mathbf{r}_{R(k)}.$$

Eine Eigenschwingung des Systems kann durch die n Vektoren $\mathbf{f}_1, \mathbf{f}_2, \dots, \mathbf{f}_n$ beschrieben werden, die die Verrückungen der Atome

3) Man denke etwa an ein CH_4 -Molekül, wobei die Atome durch Punkte idealisiert sind.

4) Die Vektoren $\mathbf{r}$ sind hierdurch noch nicht eindeutig bestimmt, weil eine Drehung des ganzen Systems noch frei ist. Im folgenden denken wir sie irgendwie willkürlich festgelegt (etwa: $\mathbf{r}_1$ liege in der Z -Achse, $\mathbf{r}_2$ in der ZY -Ebene).

5) Die Indizes α, β beziehen sich immer auf die Koordinatenachsen $X_1 = X$, $X_2 = Y$, $X_3 = Z$ und werden zur Kennzeichnung der Komponenten eines Vektors als untere Indizes angefügt.

6) Man bezeichnet in der Kristallographie Punkte, die durch Symmetrieelemente ineinander übergeführt werden, als „gleichwertig“. Gleichwertige Punkte sind immer auch gleichartig, aber nicht notwendig umgekehrt.

aus den Gleichgewichtslagen angeben, wenn die Amplitude der Schwingung eben im Maximum ist. Sind $\mathfrak{f}_1, \mathfrak{f}_2, \dots, \mathfrak{f}_n$ Amplituden einer Eigenschwingung, und unterwirft man die durch sie gegebene Konfiguration des Systems einer Transformation R der Gruppe $\mathfrak{G}$, so erhält man wieder die Konfiguration einer Eigenschwingung derselben Frequenz, weil man ja die relative Konfiguration der Teilchen gar nicht geändert hat. Die Koordinate des k ten Punktes ist jetzt $R\mathfrak{r}_k + R\mathfrak{f}_k = \mathfrak{r}_{R(k)} + R\mathfrak{f}_k$, auch jetzt ist in der Nähe einer jeden Gleichgewichtslage ein Punkt.

Man kann daher eine mit dieser Konfiguration identische auch durch kleine Verrückungen der Punkte aus ihren Gleichgewichtslagen erzeugen: man muß hierzu das $l = R(k)$ te Teilchen um $R\mathfrak{f}_k = R\mathfrak{f}_{R^{-1}(l)}$ verschieben. Die Verrückungen

$$(2) \quad R\mathfrak{f}_{R^{-1}(1)}, R\mathfrak{f}_{R^{-1}(2)}, \dots, R\mathfrak{f}_{R^{-1}(n)}$$

$$\bar{R}\mathfrak{f}_l = R\mathfrak{f}_{R^{-1}(l)}; \quad \bar{R}\mathfrak{f}_{l\alpha} = \sum_{\beta} R_{\alpha\beta} \mathfrak{f}_{R^{-1}(l), \beta}$$

bilden das Amplitudensystem $R\mathfrak{f}$ einer Eigenschwingung, die die gleiche Frequenz, wie die Eigenschwingung $\mathfrak{f}$ hat. Die Operationen $\bar{R}$ ersetzen die „Drehungen“ und „Vertauschungen von Elektronen“ der Quantenmechanik.

Bezeichnet man die linear unabhängigen Eigenschwingungen einer bestimmten Frequenz mit $\mathfrak{f}^{(1)}, \mathfrak{f}^{(2)}, \dots, \mathfrak{f}^{(f)}$, so müssen die $\bar{R}\mathfrak{f}^{(\kappa)}$ durch diese linear ausdrückbar sein

$$(3) \quad \bar{R}\mathfrak{f}^{(\kappa)} = \sum_{\lambda=1}^f D(R)_{\lambda\kappa} \mathfrak{f}^{(\lambda)}$$

und man schließt ebenso wie in der Quantenmechanik durch Anwendung einer weiteren Operation S , die einem Element S der Gruppe $\mathfrak{G}$ zugeordnet ist,

$$\begin{aligned} \bar{S}\bar{R}\mathfrak{f}^{(\kappa)} &= \sum_{\lambda=1}^f D(R)_{\lambda\kappa} \bar{S}\mathfrak{f}^{(\lambda)} = \sum_{\lambda=1}^f \sum_{\mu=1}^f D(R)_{\lambda\kappa} D(S)_{\mu\lambda} \mathfrak{f}^{(\mu)} \\ &= \sum_{\mu=1}^f D(SR)_{\mu\kappa} \mathfrak{f}^{(\mu)} \end{aligned}$$

daß die f -dimensionalen Matrizen $(D(R)_{\lambda\kappa})$ eine Darstellung der Gruppe $\mathfrak{G}$ bilden. Es wird auf diese Weise jeder Eigenfrequenz eine Darstellung zugeordnet. Man schließt weiter ebenso, wie in der Quantenmechanik, daß diese Darstellungen als irreduzible angenommen werden können. Es gibt also so viele Typen

von Eigenschwingungen, als ⁷⁾ $\mathfrak{G}$ irreduzible Darstellungen d. h. Klassen hat, die Anzahl der linear unabhängigen Eigenschwingungen einer Frequenz ist durch die Dimension der zugehörigen Darstellungen gegeben.

2. Es interessiert noch die Frage, zu wie vielen Frequenzen eine vorgegebene Darstellung gehört, wie viele Eigenfrequenzen eines bestimmten Typs existieren. Die analoge Frage konnte in der Quantenmechanik nicht auftreten, weil diese Zahlen dort alle unendlich waren.

Es läßt sich bekanntlich jede Bewegung des Systems, bei der die Gleichgewichtslagen nicht verändert werden, aus Eigenschwingungen zusammensetzen. Zur Erzeugung jeder Bewegung muß man noch die drei Parallelverschiebungen in Richtung der drei Koordinatenachsen und die Drehungen um die drei Achsen hinzunehmen (es wird angenommen, daß die Punkte nicht alle auf einer Geraden liegen). Diese Verrückungen können auch als Eigenschwingungen aufgefaßt werden, nur sind ihre Frequenzen Null. Die zugehörige Darstellung ist im ersten Fall $D^{(v)}(R)$, die Darstellung polarer, im zweiten Fall $D^{(v')}(R)$, die Darstellung axialer Vektoren.

Bezeichnen wir das Amplitudensystem der Verrückung, bei der nur das k te Teilchen seinen Platz und dieses nur in der X_α -Richtung um die Einheit verändert hat, mit $e^{(ka)}$ (d. h. es sei $e_{ij}^{(ka)} = \delta^{kl} \delta^{aj}$). Man kann durch die $e^{(ka)}$ alle Verrückungen linear ausdrücken:

$$(4) \quad \mathfrak{f}^{(x)} = \sum_{k=1}^n \sum_{\alpha=1}^3 \mathfrak{f}_{ka}^{(x)} e^{(ka)}.$$

Umgekehrt kann man auch durch die $\mathfrak{f}$ (wenn man auch die Verrückungsvektoren der Translation und Rotation hinzunimmt) die e ausdrücken (ihre Zahl ist also $3n$), die Koeffizienten seien ⁸⁾

7) Eigentlich kommen nur die in reellen irreduziblen Darstellungen in Frage und die Eigenfrequenzen zu denen eine komplexe Darstellung gehört, fallen immer mit einer Eigenfrequenz zusammen, zu der die konjugiert komplexe Darstellung gehört. Hierdurch kommen bei den Gruppen, bei denen die im reellen irreduziblen Darstellungen nicht auch im komplexen irreduzibel sind, sogenannte zufällige Entartungen zu Stande, die jedoch leicht zu übersehen und für das folgende belanglos sind.

8) Wegen der Orthogonalität der $\mathfrak{f}$ ist in Wirklichkeit, wenn man die $\mathfrak{f}$ normiert annimmt $\mathfrak{f}_{ka}^{(x)} = s_{ka}; x$.

$$(4a) \quad e^{(ka)} = \sum_{\substack{\text{Alle Eigen-} \\ \text{schwingungen}}} s_{ka}; x \, \mathfrak{f}^{(x)}.$$

Denken wir uns jetzt für einen Augenblick, daß wir die Amplitudensysteme aller $3n$ Eigenschwingungen kennen. Für die zur gleichen Frequenz gehörigen gilt (3), für das ganze System also

$$(5) \quad \bar{R} \mathfrak{f}^{(x)} = \sum_{\lambda} \mathcal{A}(R)_{\lambda x} \mathfrak{f}^{(\lambda)},$$

wo $\mathcal{A}(R)$ eine Darstellung der Gestalt

$$(5a) \quad \mathcal{A}(R) = \begin{pmatrix} D^{(1)}(R) & 0 & \dots \\ 0 & D^{(2)}(R) & \dots \\ \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

ist. In (5a) sind die $D^{(1)}(R)$, $D^{(2)}(R)$, ... die zu den einzelnen Frequenzen im Sinne von (3) zugeordneten Darstellungen. Wenn wir also wissen wollen, wie viele Frequenzen eine gewisse Darstellung gemeinsam haben, so müssen wir bestimmen, wie oft diese Darstellung in $\mathcal{A}(R)$ vorkommt. Hierzu genügt es bekanntlich, den Charakter von $\mathcal{A}(R)$, die Summe $\sum_x \mathcal{A}(R)_{xx}$, für alle R zu kennen. Diesen können wir folgendermaßen bestimmen.

Wenn wir in (5) mit Hilfe von (4), (4a) an Stelle der $\mathfrak{f}$ die e einführen und $R e^{(ka)}$ durch die $e^{(j\beta)}$ linear ausdrücken

$$(6) \quad \bar{R} e^{(ka)} = \sum_{j=1}^n \sum_{\beta=1}^3 \bar{\mathcal{A}}(R)_{j\beta; ka} e^{(j\beta)},$$

so bilden die Koeffizienten wiederum eine Darstellung $\bar{\mathcal{A}}(R)$ der Gruppe $\mathfrak{G}$, die zu $\mathcal{A}(R)$ äquivalent ist und aus ihr durch Ähnlichkeitstransformation mit der $3n$ -dimensionalen Matrix $s_{ka}; x$ hervorgeht. Ihr Charakter $\chi(R) = \sum_{j\beta} \bar{\mathcal{A}}(R)_{j\beta; j\beta}$ ist also gleich dem von

$\mathcal{A}(R)$ und es genügt den ersteren zu bestimmen.

Nun ist $e^{(ka)}$ die Verrückung, die das k te Teilchen in der X_α -Richtung um 1 verschiebt, die anderen in der Gleichgewichtslage läßt, $R e^{(ka)}$ entsteht aus dieser Verrückung, indem man das ganze Punktsystem um R dreht. Dann ist jede Gleichgewichtslage besetzt, nur das $R(k)$ te, wo das k te Teilchen hinkommt, nicht: dieses hat nach (2) die Verrückungskomponenten $R_{1\alpha}$, $R_{2\alpha}$, $R_{3\alpha}$. Es ist also

$$(7) \quad \bar{R} e^{(ka)} = \sum_{\beta} R_{\alpha\beta} e^{(R^{-1}(k), \beta)} = \sum_{j\beta} \mathcal{A}(R)_{j\beta; ka} e^{(j\beta)}.$$

Gleichung (7) bestimmt die Darstellung $\bar{\mathcal{A}}(R)$. Um noch ihren Charakter zu berechnen, müssen wir die Summe der Dia-

gonalelemente bilden. Nun steht in der $k\alpha$ Spalte in der Hauptdiagonale sicher Null, wenn $k \neq R^{-1}(k)$ ist, in diesem Fall braucht man ja $e^{(ka)}$ zum Ausdrücken von $Re^{(ka)}$ garnicht. Ist dagegen $k = R^{-1}(k)$, so steht in $\mathcal{A}(R)$ in der k Spalte in der Hauptdiagonale $R_{\alpha\alpha}$. Es ist daher

$$(8) \quad \bar{\mathcal{A}}(R)_{ka;ka} = \begin{cases} 0 & \text{für } R(k) \neq k \\ R_{\alpha\alpha} & \text{für } R(k) = k \end{cases}$$

und daher

$$(8a) \quad \sum_{\alpha} \bar{\mathcal{A}}(R)_{ka;ka} = \begin{cases} 0 & \text{für } R(k) \neq k \\ \sum_{\alpha} R_{\alpha\alpha} = \text{Spur}(R) & \text{für } R(k) = k. \end{cases}$$

Bezeichnen wir noch die Anzahl der Gleichgewichtslagen, die R unverändert läßt mit u_R , so wird

$$(9) \quad \chi(R) = \sum_k \sum_{\alpha} \bar{\mathcal{A}}(R)_{ka;ka} = u_R \text{ Spur}(R) = \pm u_R (1 + 2 \cos \varphi_R),$$

wo $\text{Spur}(R) = \pm (1 + 2 \cos \varphi_R)$ eingesetzt ist: φ_R ist der Drehwinkel von R und es gilt das obere oder das untere Vorzeichen, je nachdem R eine reine Drehung oder eine Drehspiegelung ist. Aus (9) kann man den Charakter von $\chi(R)$ berechnen, es genügt natürlich, dies für je ein Element jeder Klasse zu tun.

Schreibt man $\chi(R)$ als Linearkombination der Charaktere $\chi^{(1)}(R)$, $\chi^{(2)}(R)$, ... der verschiedenen irreduziblen Darstellungen von $\mathfrak{G}$

$$(10) \quad \chi(R) = a'_1 \chi^{(1)}(R) + a'_2 \chi^{(2)}(R) + \dots$$

so geben die Koeffizienten $a'_1, a'_2, \dots$ an (sie sind nichtnegative ganze Zahlen), wie viele Eigenfrequenzen des Problems zu den verschiedenen Darstellungen $D^{(1)}(R)$, $D^{(2)}(R)$, ... gehören. Die Zahlen $a'_1, a'_2, \dots$ kann man auch mit Hilfe der expliziten Formeln

$$(11) \quad a'_p = \frac{1}{h} \sum_R \chi(R) \chi^{(p)}(R)$$

berechnen, wo die Summation über alle h Gruppenelemente von $\mathfrak{G}$ zu erstrecken ist. Es ist indessen zu beachten, daß man auf diese Weise auch die beiden entarteten Schwingungen, die Translation und Drehungen mitbekommt. Will man diese nicht haben, so muß man aus dem nach (9) bestimmten $\chi(R)$ die Charaktere dieser abziehen. Für die Translationen ist dies der Charakter von $D^{(w)}(R)$, d. i. $\pm (1 + 2 \cos \varphi_R)$, für die Drehungen der von $D^{(v)}(R)$, d. i. $+(1 + 2 \cos \varphi_R)$. Im ganzen muß man also aus dem Charakter der reinen Drehungen $2(1 + 2 \cos \varphi_R)$ abziehen, den der Dreispiegelungen

unverändert lassen. Für die Anzahlen a der nichtentarteten Eigenfrequenzen der verschiedenen Typen erhält man

$$(10a) \quad a_1 \chi^{(1)}(R) + a_2 \chi^{(2)}(R) + \dots = \Xi(R) = \frac{(u_R - 2)(1 + 2 \cos \varphi_R)}{-u_R(1 + 2 \cos \varphi_R)} \begin{matrix} R \text{ reine} \\ \text{Drehung} \\ R \text{ Dreh-} \\ \text{spiegelung} \end{matrix}$$

oder die explizite Formel

$$(11a) \quad a_p = \frac{1}{h} \sum_R \chi^{(p)}(R) \Xi(R) = \sum' (u_R - 2)(1 + 2 \cos \varphi_R) - \sum'' u_R(1 + 2 \cos \varphi_R)$$

wo die erste Summation über die reinen Drehungen, die zweite über die Drehspiegelungen von $\mathcal{G}$ zu erstrecken ist. Dabei ist u_R die Anzahl der Teilchen, die durch R nicht verrückt werden, $\chi^{(p)}(R)$ der Charakter der irreduziblen Darstellung des betreffenden Typus. Die Anzahl der linear unabhängigen Eigenschwingungen, die zu einer Eigenschwingung eines bestimmten Typs gehören, ist die Dimension der zugehörigen Darstellung.

Die Charaktere der irreduziblen Darstellungen der meisten Symmetriegruppen hat H. BETHE⁹⁾ bestimmt; da sie für verschiedene Probleme der Quantenmechanik wichtig sind, sind sie am Schlusse der Arbeit alle zusammengestellt.

Die Symmetriegruppe des Methans ist die Tetraedergruppe T_d , sie besteht aus der Einheit E , vier dreizähligen Drehachsen C_3 (acht Gruppenelemente), drei zweizähligen C_2 (drei Elemente), sechs Spiegelebenen σ_d (sechs Elemente) und drei vierzähligen Drehspiegelachsen S_4 (sechs Elemente). Die Charaktere der fünf irreduziblen Darstellungen sind (die Gruppe ist der symmetrischen vierten Grades holomorph) in der Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1.

	$E(1)$	$C_3(8)$	$C_2(3)$	$\sigma_d(6)$	$S_4(6)$
$\chi^{(1)}$	1	1	1	1	1
$\chi^{(2)}$	2	-1	2	0	0
$\chi^{(3)}$	3	0	-1	1	-1
$\chi^{(4)}$	3	0	-1	-1	1
$\chi^{(5)}$	1	1	1	-1	-1

Um den Charakter von $\mathcal{A}(R)$ zu bestimmen, stellen wir in einer zweiten Tabelle die Anzahlen u_R der unverändert gelassenen Atome, die Drehwinkel φ_R , die Größen $\pm(1 + 2 \cos \varphi_R)$, die Charaktere $\chi(R)$, die die entarteten Schwingungen noch mitenthalten und schließlich den Charakter $\Xi(R)$, wo diese schon abgezogen sind, zusammen.

9) Ann. d. Phys. (5) 3, 133, 1929.

Tab. 2.

	E	$C_s(8)$	$C_2(3)$	$\sigma_d(6)$	$S_4(6)$
u_R	5	2	1	3	1
φ_R	0	$2\pi/3$	π	π	$\pi/4$
$\pm(1+2\cos\varphi_R)$	3	0	-1	1	-1
$\chi(R)$	15	0	-1	3	-1
$\Xi(R)$	9	0	1	3	-1

Mit Hilfe von (10a), oder auch direkt nach (11a) ergibt sich

$$\Xi(R) = \chi^{(1)}(R) + \chi^{(2)}(R) + 2\chi^{(3)}(R).$$

Die Eigenschwingungen des Methans haben (außer den Nullfrequenzen) vier verschiedene Frequenzen, zu einer gehört eine, zu einer anderen zwei und zu den beiden letzten je drei Eigenschwingungen.

Den letzten Teil der Rechnung kann man sich ziemlich vereinfachen, indem man die Tabelle 2 nicht für das ganze System, auf einmal, sondern für alle gleichwertige Punkte separat aufstellt (also separat für das C Atom und dann separat für die vier H Atome). Dann muß man in allen Tabellen bei den $\chi(R)$ stehen bleiben und nur in einer die Charaktere der Translation und Drehung abziehen, d. h. zu den $\Xi(R)$ übergehen, diese Tabelle muß allerdings, damit diese Abziehung möglich sei, Punkte enthalten, die nicht alle auf einer Geraden liegen, während bisher dies nur von der Gesamtheit aller Punkte verlangt wurde. Die Vereinfachung liegt darin, daß man die einzelnen $\chi(R)$ bzw. das $\Xi(R)$ einfacher in eine Summe irreduzibler Charaktere zerlegen kann, als die in der Tabelle 2 auftretende Summe dieser. Das gesamte a_p erhält man in diesem Fall durch Addition der aus den einzelnen Tabellen gewonnenen a_p .

3. Es ist noch leicht, die „aktiven“ Eigenschwingungen zu bestimmen, deren Anregung mit einer Dipolstrahlung verbunden ist. Bezeichnen wir den Gesamtpolarisationsvektor mit $\mathfrak{S}$

$$(12) \quad \mathfrak{S}_\alpha^{(x)} = e_1 f_{1\alpha}^{(x)} + e_2 f_{2\alpha}^{(x)} + \cdots + e_n f_{n\alpha}^{(x)},$$

so berechnet sich aus (3)

$$(13) \quad \bar{R} \mathfrak{S}_\alpha^{(x)} = \sum_{\lambda=1}^f D(R)_{\lambda x} (e_1 f_{1\alpha}^{(\lambda)} + e_2 f_{2\alpha}^{(\lambda)} + \cdots + e_n f_{n\alpha}^{(\lambda)}) = \sum_{\lambda=1}^f D(R)_{\lambda x} \mathfrak{S}_\alpha^{(\lambda)}.$$

Andererseits transformiert sich $\mathfrak{S}$ offenbar wie ein Vektor

$$(13a) \quad \bar{R} \mathfrak{S}_\alpha^{(x)} = \sum_{\beta=1}^3 R_{\alpha\beta} \mathfrak{S}_\beta^{(x)}.$$

Es ergibt sich

$$(14) \quad \sum_{\beta=1}^3 R_{\alpha\beta} \mathfrak{E}_{\beta}^{(\kappa)} = \sum_{\lambda=1}^f D(R)_{\lambda\kappa} \mathfrak{E}_{\alpha}^{(\lambda)}; \quad \mathfrak{E}_{\beta}^{(\lambda)} = \sum_{\lambda} \sum_{\alpha} R_{\alpha\beta} D(R)_{\lambda\kappa} \mathfrak{E}_{\alpha}^{(\lambda)}.$$

Summiert man die rechte Seite über alle Gruppenelemente R von $\mathfrak{G}$, so ergibt sich Null, wenn die Matrizen $(R_{\alpha\beta})$ als Darstellung von $\mathfrak{G}$ die irreduzible Darstellung $D(R)$ der betreffenden Eigenfrequenz nicht enthält¹⁰⁾. Die Bedingung hierfür ist, daß

$$(15) \quad \sum'_{\substack{\text{reine} \\ \text{Drehungen}}} (1 + 2 \cos \varphi_R) \chi^{(r)}(R) - \sum''_{\substack{\text{Dreh-} \\ \text{spiegelungen}}} (1 + 2 \cos \varphi_R) \chi^{(r)}(R)$$

verschwinde. In diesem Fall ist die Schwingung inaktiv, sonst aktiv¹¹⁾. Im vorangehenden Beispiel sind nur die beiden dreifachen Eigenschwingungen aktiv.

In ähnlicher Weise kann man auch über das Vorhandensein oder Verschwinden höherer Momente Rechenschaft geben.

Zur expliziten Bestimmung der Amplitudensysteme der einzelnen Eigenschwingungen geht man am besten aus einem Vergleich der Formeln (2) und (3) aus. Diese ergibt

$$(16) \quad R \mathfrak{f}_{\lambda\alpha}^{(\kappa)} = \sum_{\beta} R_{\alpha\beta} \mathfrak{f}_{R^{-1}(\beta)}^{(\kappa)} = \sum_{\lambda} D(R)_{\lambda\kappa} \mathfrak{f}_{\lambda\alpha}^{(\lambda)},$$

woraus man

$$(17) \quad \mathfrak{f}_{R^{-1}(\beta)}^{(\kappa)} = \sum_{\beta=1}^3 \sum_{\lambda=1}^f R_{\alpha\beta} D(R)_{\lambda\kappa} \mathfrak{f}_{\lambda\alpha}^{(\lambda)}$$

erhält. Dies ist eine Gleichung zwischen den Verrückungen lauter gleichwertiger Punkte, die in vielen Fällen die Eigenschwingungen schon ganz zu bestimmen gestattet. Sonst muß man noch die Bewegungsgleichungen zu Hilfe nehmen.

10) Die Höchstzahl der aktiven Eigenschwingungstypen ist also drei, diese müssen dann alle „unentartet“ sein, d. h. zu einer Eigenfrequenz dieser Typen kann nur je eine Eigenschwingung gehören. Es können auch zwei Typen aktiv sein, zu den Eigenfrequenzen einer dieser Typen gehören dann je zwei Eigenschwingungen. Schließlich ist es möglich, daß nur ein dreifach entarteter Eigenschwingungstyp aktiv ist (wie im Falle der Tetraedersymmetrie). Dies folgt daraus, daß $(R_{\alpha\beta})$ entweder aus drei eindimensionalen, oder aus einer ein und einer zweidimensionalen oder schließlich aus einer dreidimensionalen irreduziblen Darstellung von $\mathfrak{G}$ bestehen kann.

11) Es ist zu beachten, daß die Tabellen 1 und 2 für je eine Klasse nur eine Spalte enthalten, deshalb muß man jedes Produkt so oft nehmen, als die betreffende Klasse Elemente hat. Z. B. ist $\sum \chi^{(4)}(R) (1 + 2 \cos \varphi_R) = 1 \cdot 3 \cdot 3 + 8 \cdot 0 \cdot 0 + 3 \cdot -1 \cdot -1 + 6 \cdot -1 \cdot 1 + 6 \cdot 1 \cdot -1 = 0$.

Um hierin an Stelle der Darstellungskoeffizienten $D(R)_{\lambda\kappa}$ die Charaktere einzuführen, multipliziert man (16) mit dem Charakter $\chi^{(p')}(R)$ einer irreduziblen Darstellung von $\mathfrak{G}$ und summiert über alle Gruppenelemente. Man erhält mit Hilfe der Orthogonalitätsrelationen der Darstellungskoeffizienten

$$(18) \quad \sum_R \sum_{\beta} \chi^{(p')}(R) R_{\alpha\beta} \mathfrak{f}_{R^{-1}(l), \beta}^{(\kappa)} \\ = \sum_R \sum_{\lambda} \chi^{(p')}(R) D^{(p)}(R)_{\lambda\kappa} \mathfrak{f}_{l\alpha}^{(\lambda)} = \frac{h}{f_p} \delta_{p'p} \mathfrak{f}_{l\alpha}^{(\kappa)},$$

also insbesondere Null, wenn $\chi^{(p')}(R)$ der Charakter einer von $D^{(p)}(R)$ verschiedenen Darstellung ist.

4. Die Eigenfrequenzen sind die Quadratwurzeln der Eigenwerte einer $3n$ -dimensionalen symmetrischen Matrix $H_{k\beta; l\alpha}$, die zugehörigen Eigenvektoren bilden das Amplitudensystem der entsprechenden Eigenschwingungen. Bezeichnen wir die zu der Darstellung $D^{(p)}(R)$ gehörigen Eigenfrequenzen mit $\nu_{p1}, \nu_{p2}, \dots, \nu_{pa}, \dots$, die zu ν_{pa} gehörigen f_p Eigenschwingungen mit $\mathfrak{f}_{l\alpha}^{(pa1)}, \dots, \mathfrak{f}_{l\alpha}^{(paf)}$, so gilt

$$(19) \quad \sum_{l\alpha} H_{k\beta; l\alpha} \mathfrak{f}_{l\alpha}^{(pa\kappa)} = \nu_{pa}^2 \mathfrak{f}_{k\beta}^{(pa\kappa)}$$

und wenn man die $\mathfrak{f}_{l\alpha}^{(pa\kappa)}$ normiert annimmt $\sum_{l\alpha} (\mathfrak{f}_{l\alpha}^{(pa\kappa)})^2 = 1$

$$(19a) \quad \sum_p \sum_a \sum_{\kappa} \nu_{pa}^2 \mathfrak{f}_{k\beta}^{(pa\kappa)} \mathfrak{f}_{l\alpha}^{(pa\kappa)} = H_{k\beta; l\alpha}.$$

Wenn man hierin $R^{-1}(l)$ für k einsetzt, mit $R_{\alpha\beta}$ und dem Charakter $\chi^{(p')}(R)$ einer irreduziblen Darstellung multipliziert, über β und über alle Gruppenelemente summiert, erhält man

$$(20) \quad \sum_p \sum_a \sum_{\kappa} \nu_{pa}^2 \mathfrak{f}_{l\alpha}^{(pa\kappa)} \sum_{\beta} \sum_R R_{\alpha\beta} \chi^{(p')}(R) \mathfrak{f}_{R^{-1}(l), \beta}^{(pa\kappa)} \\ = \sum_{\beta} \sum_R R_{\alpha\beta} \chi^{(p')}(R) H_{R^{-1}(l), \beta; l\alpha}.$$

Dies ist nach (18)

$$(20a) \quad \sum_p \sum_a \sum_{\kappa} \nu_{pa}^2 \mathfrak{f}_{l\alpha}^{(pa\kappa)} \frac{h}{f_{p'}} \delta_{p'p} \mathfrak{f}_{l\alpha}^{(\kappa)} = \sum_{\beta} \sum_R R_{\alpha\beta} \chi^{(p')}(R) H_{R^{-1}(l), \beta; l\alpha},$$

was über l und α summiert wegen der Normierung der Eigenvektoren

$$(21) \quad \frac{h}{f_{p'}} \sum_a \nu_{pa}^2 = \sum_{\alpha\beta} \sum_R \sum_l R_{\alpha\beta} \chi^{(p')}(R) H_{R^{-1}(l), \beta; l\alpha}$$

für die Summe der Quadrate aller zur Darstellung $D^{(p')}(R)$ ge-

hörigen Eigenfrequenzen ergibt. Die Summe rechts in (21) läßt sich, wenn die Bewegungsgleichungen des Systems, also die Matrix $H_{k\beta; \alpha}$ bekannt ist, mühelos berechnen, (21) entspricht genau der HEITLER'schen Mittelwertformel¹²⁾. Sie genügt zur Berechnung der Frequenzen derjenigen Eigenschwingungen, zu deren Darstellung keine andere Eigenschwingung mehr gehört.

Ist dies nicht der Fall, so muß man dem HEISENBERG'schen Verfahren¹³⁾ entsprechend das Quadrat, die dritte Potenz usw. von $H_{k\beta; \alpha}$ bilden, dessen Eigenwerte die vierten, sechsten usw. Potenzen der Eigenfrequenzen sind, während die zugehörigen Eigenvektoren die $\psi^{(p\alpha)}$ bleiben. Wendet man auf diese das vorher für $H_{k\beta; \alpha}$ geschilderte Verfahren an, so erhält man Formeln für die Summe der vierten, sechsten usw. Potenzen der zu derselben Darstellung gehörigen Eigenfrequenzen:

$$(21a) \quad \frac{\hbar}{f_p} \sum_a v_a^{2t} = \sum_{\alpha\beta} \sum_{\kappa} \sum_l R_{\alpha\beta} \chi^{(p)}(R) H_{R(l^{-1}), \beta; \alpha}^{(t)},$$

wo die $H_{k\beta; \alpha}^{(t)}$ Matricelemente der t ten Potenzmatrix von $H_{k\beta; \alpha}$ sind.

Aus diesen Gleichungen (sie sind der sogenannten irreduziblen Säkulargleichung der Quantenmechanik äquivalent) kann man die Eigenfrequenzen verhältnismäßig leicht berechnen.

In den folgenden Tabellen sind die irreduziblen Darstellungen der 32 Kristallklassen zusammengestellt¹⁴⁾. Die Charaktere der Kristallklassen C , die das direkte Produkt einer anderen Kristallklasse C_0 mit der Spiegelungsgruppe $C_i = (E, i)$ (oder $C_s = (E, \sigma_h)$) sind, $C = C_0 \times C_i$ (bzw. $C = C_0 \times C_s$), sind nicht separat angegeben. Man erhält aus jeder Darstellung von C_0 je zwei von C in der Weise, daß man den Elementen A von C , die auch in C_0 vorkommen, dieselbe Matrix wie in der Darstellung von C_0 zuordnet. Die Elemente, die in C nicht vorkommen, lassen sich immer Ai (bzw. $A\sigma_h$) schreiben, wo A in C_0 vorkommt. Man ordnet ihnen dieselbe Matrix, die man A zugeordnet hat, zu, entweder durchweg mit positivem, oder durchweg mit negativem Vorzeichen. So erhält man alle Darstellungen von C , genau doppelt so viele wie C_0 hat.

Die Kristallklassen, die sich als direkte Produkte schreiben lassen, sind bekanntlich die folgenden:

12) W. HEITLER, Zs. f. Phys. 46. 47. 1927.

13) W. HEISENBERG, Zs. f. Phys. 49. 619. 1928.

14) Die Bezeichnungen sind dieselben, die auch in P. P. EWALD's Artikel in Geiger-Scheels Handbuch der Physik, Band XXIV, verwendet sind.

$$\begin{aligned}
 C_{2h} &= C_2 \times C_s = C_2 \times C_i; & C_{3h} &= C_3 \times C_s; & C_{4h} &= C_4 \times C_s = C_4 \times C_i; \\
 & & C_{2v} &= C_2 \times C_s; & C_{6h} &= C_6 \times C_s = C_6 \times C_i \\
 D_{3h} &= D_3 \times C_s; & D_{4h} \times C_s &= D_4 \times C_i; & D_{6h} &= D_6 \times C_s = D_6 \times C_i \\
 C_{3i} &= C_3 \times C_i; & V_h &= V \times C_s = V \times C_i; & D_{3d} &= C_{3v} \times C_i \\
 T_h &= T \times C_i; & O_h &= O \times C_i.
 \end{aligned}$$

Die Darstellungen der zueinander holomorphen Gruppen sind in den folgenden Tabellen zusammengefaßt. In jeder Tabelle steht zuerst der Name der abstrakten Gruppe, zu der die in den folgenden Zeilen in der ersten Spalte angeführten Kristallklassen holomorph sind. In der Zeile einer jeden Kristallklasse stehen die Zeichen ihrer einzelnen Klassen mit der Anzahl der in ihnen enthaltenen Elemente (z. B. bedeutet $3C_2$ eine Klasse, die aus drei zweizähligen Drehungen besteht). Einander entsprechende Klassen stehen untereinander. Unter dem Strich kommen die Charaktere der irreduziblen Darstellungen, jeder Zeile entspricht eine Darstellung. Die konjugiert komplexen Darstellungen sind durch Klammern zusammengefaßt.

Spiegelungsgruppe

C_s	E	σ_h
C_2	E	C_2
C_i	E	i
	1	1
	1	-1

Vierergruppe

C_{2h}	E	C_2	σ_h	i
C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ_v
V	E	C_2	C_2	C_2
	1	1	1	1
	1	-1	-1	1
	1	1	-1	-1
	1	-1	1	-1

3. zyklische ($\omega = -\frac{1}{2} + i\frac{1}{2}\sqrt{3}$)

C_3	E	C_3	C_3^2
	1	1	1
	(1	ω	ω^2)
	(1	ω^2	ω)

3. Diedergruppe

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
D_3	E	$2C_3$	$3C_2$
	1	1	1
	1	1	-1
	2	-1	0

4. zyklische

C_4	E	C_2	C_4	C_4^3
S_4	E	C_2	S_4	S_4^3
	1	1	1	1
	1	1	-1	-1
	(1	-1	i	$-i$)
	(1	-1	$-i$	i)

4. Diedergruppe

C_{4v}	E	C_2	$2 C_4$	$2 \sigma_d$	$2 \sigma_v$
D_4	E	C_2	$2 C_4$	$2 C_2$	$2 C_2$
V_d	E	C_2	$2 S_4$	$2 \sigma_d$	$2 C_2$
	1	1	1	1	1
	1	1	1	-1	-1
	1	1	-1	1	-1
	1	1	-1	-1	1
	2	-2	0	0	0

6. zyklische $\omega = \frac{1}{2} + i \frac{1}{2} \sqrt{3}$

C_6	E	C_6	C_3	C_2	C_3^2	C_6^5
	1	1	1	1	1	1
	1	-1	1	-1	1	-1
	$\left(\begin{array}{cc} 1 & \omega^2 \\ 1 & \omega^4 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc} \omega^2 & \omega^4 \\ \omega^4 & \omega^2 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc} \omega^2 & \omega^4 \\ \omega^4 & \omega^2 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc} \omega^2 & \omega^4 \\ \omega^4 & \omega^2 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc} \omega^4 & \omega^2 \\ \omega^2 & \omega^4 \end{array} \right)$
	$\left(\begin{array}{cc} 1 & \omega \\ 1 & -\omega^2 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc} \omega & \omega^3 \\ -\omega^2 & -\omega \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc} -1 & -1 \\ -1 & -1 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc} -\omega & \omega^3 \\ \omega^3 & \omega \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc} -\omega^3 & -\omega \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc} -\omega & \omega^3 \end{array} \right)$

6. Diedergruppe

C_{6v}	E	C_2	$2 C_3$	$2 C_6$	$3 \sigma_v$	$3 \sigma_d$
D_6	E	C_2	$2 C_3$	$2 C_6$	$3 C_2$	$3 C_2$
	1	1	1	1	1	1
	1	1	1	1	-1	-1
	1	-1	1	-1	1	-1
	1	-1	1	-1	-1	1
	2	2	-1	-1	0	0
	2	-2	-1	1	0	0

„Tetraedergruppe“ $\omega = -\frac{1}{2} + i \frac{1}{2} \sqrt{3}$

T	E	$3 C_2$	$4 C_3$	$4 C_3$
	1	1	1	1
	$\left(\begin{array}{cc} 1 & \omega \\ 1 & \omega^2 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc} 1 & \omega \\ 1 & \omega^2 \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc} \omega & \omega^2 \\ \omega^2 & \omega \end{array} \right)$	$\left(\begin{array}{cc} \omega & \omega^2 \\ \omega^2 & \omega \end{array} \right)$
	3	-1	0	0

„Oktaedergruppe“

O	E	$8 C_3$	$3 C_2$	$6 C_2$	$6 C_4$
T_d	E	$8 C_3$	$3 C_2$	$6 \sigma_d$	$6 S_4$
	1	1	1	1	1
	1	1	1	-1	-1
	2	-1	2	0	0
	3	0	-1	1	-1
	3	0	-1	-1	1

Röntgenographische Untersuchung von unbehandelten und narkotisierten Nerven.

(Vorläufige Mitteilung).

Von

H. Handovsky und P. A. Thiessen.

Vorgelegt von G. TAMMANN in der Sitzung am 23. Mai 1930.

Aus den Untersuchungen von O. WARBURG¹⁾ wissen wir, daß der Angriffspunkt der Narkotika in den Zellen nicht in der Zellflüssigkeit, sondern in den Strukturelementen zu suchen ist. Im mikroskopischen Präparat ist kein direkter Unterschied zwischen narkotisierten und normalen nervösen Gebilden aufzufinden. Stoffwechselversuche²⁾, sowie ultramikroskopische Untersuchungen³⁾ führten wohl zu grobmechanischen Vorstellungen, wonach die Narkose auf einer Verdichtung der betroffenen Zellen (Dispersitätsgradverminderung, Koagulation) beruhen soll.

Vorliegende Untersuchungen sind der Anfang einer Versuchsreihe, die zum Ziele hat, die Art der strukturellen Veränderungen aufzuklären, die in ihrer Gesamtheit den Zustand der Narkose bedingen, d. h. zu analysieren, an welchen Substanzen im Nervengewebe die Narkotika verschiedener Typen angreifen, bzw. in welcher Reihenfolge die einzelnen Veränderungen vor sich gehen. Hier seien zunächst die Versuche an einem Grenzfall von Narkose besprochen, der Einwirkung von Chloroform auf den Hüftnerve des Grasfrosches.

Röntgenographische Analysen tierischer Gewebe wurden bisher nur an kontraktile Geweben ausgeführt (Sehnen, Muskeln), an Nerven unseres Wissens noch nicht; doch ergeben unsere Untersuchungen an diesen, daß sich auf diese Weise mit Cr-K- und Cu-K-Strahlung sehr feine Strukturen und Strukturänderungen nachweisen lassen. Ein Versuch, aus Röntgenaufnahmen Schlüsse auf

1) WARBURG, München. Med. Woch. Bd. 59, S. 2550.

2) Vgl. HANDOVSKY, Kolloidzeitschr. Bd. 35, S. 311.

3) HÖBER, Pflügers Arch. Bd. 133, S. 254. — ETTISCH u. JOCHIMS, ebenda, Bd. 215, S. 645. — AUERBACH, Bd. 222, S. 493.

die Funktion zu ziehen, wurde von K. H. MEYER⁴⁾ an der Hand von Muskelaufnahmen unternommen.

Die Röntgenphotogramme des Hüftnerven ergaben zunächst für Untersuchungen mit der Cr-K-Strahlung: Die Lage der Interferenzkreise in Debye-Scherrer-Diagrammen war bei allen untersuchten unbehandelten Nerven gleich; sie sind für den feucht (feuchte Kammer) und lufttrocken untersuchten Nerven identisch; doch treten bei den trockenen die Interferenzkreise schärfer hervor, die diffuse Schwärzung nimmt ab. Kurze Behandlung der Nerven mit Chloroform verschärft das Hervortreten der Interferenzkreise noch mehr, besonders der Äquator wird stark betont; diese Erscheinungen sind reversibel. Bei länger dauernder Behandlung der Nerven mit Chloroform verschwindet die Struktur vollkommen.

Die Aufnahmen mit Cu-K-Strahlung zeigten ein linienreicheres Spektrum, wobei die mit der Cr-K-Strahlung auflösbaren inneren Interferenzen ganz in die Nähe des Durchstoßpunktes fielen. Auch bei den Aufnahmen mit der Cu-K-Strahlung zeigten die Interferenzbilder mit Chloroform behandelter Nerven eine stärkere Betonung des Äquators; einzelne Linien erscheinen abgeschwächt gegenüber dem entsprechenden Interferenzbilde unbehandelter Nerven⁵⁾. Die Aufnahmen mit der kurzwelligen Cu-K-Strahlung und die mit der längerwelligen Cr-K-Strahlung ergänzen also einander.

Die bisherigen Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß das Chloroform zunächst amorphe Substanzen zwischen den die Struktur im Röntgenlicht gebenden Körpern (Ketten von Fettsäuren oder deren Estern?) entfernt, so daß deren Struktur schärfer hervortritt; dieser Vorgang ist reversibel. Auch mit der bekannten Erscheinung, daß tierisches Gewebe unter der Einwirkung von Chloroform Wasser abgibt, steht dieser Befund im Einklang. Denn die mit einer Wasserabgabe verbundene Schrumpfung verdichtet das Gefüge der Nerven. Nach längerer Behandlung mit Chloroform werden die für die Röntgeninterferenzen wesentlichen Substanzen aus dem Nerven herausgelöst (irreversibel).

(Aus dem Pharmakologischen Institut und dem Institut für anorganische Chemie der Universität Göttingen, Mai 1930).

4) K. H. MEYER, Bioch. Z. Bd. 214, S. 243.

5) Analoge Erscheinungen beobachteten wir am entsprechend behandelten Rückenmark des Frosches; die Unterschiede des Interferenzbildes in Abhängigkeit von der Vorbehandlung treten hierbei deutlicher hervor.

Studien zur Toxikologie der Bestrahlungsprodukte des Ergosterins.

Von

Wolfgang Heubner (Heidelberg).

Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1930.

I.

Durch Herrn A. WINDAUS erhielt ich eine Reihe der von ihm mit seinen Schülern unter gut definierten Bedingungen aus Ergosterin durch Bestrahlung hergestellten Präparate, die im wesentlichen im Hinblick auf die Frage ausgewählt waren, wieweit Einwirkungen verschiedener Art die toxischen Wirkungen der Bestrahlungsprodukte abändern würden. Von solchen toxischen Wirkungen lassen sich vorläufig drei Arten unterscheiden, die nicht notwendigerweise miteinander kausal verknüpft zu sein brauchen und es nach meiner Ansicht mindestens zum Teil nicht sind: Man kennt als Folge der Überdosierung von Präparaten bestrahlten Ergosterins Verkalkungen gesunder Gewebspartien, auch im Lumen der Harnwege, die reversibler Natur sind, zweitens Degenerationsherdchen in verschiedenen Organen, die außerdem irreversibel verkalken können, endlich Allgemeinstörungen, die sich durch Gewichtsverlust, mangelhafte Nahrungsaufnahme, Verfall des Haarkleides und ähnliche unbestimmte Symptome äußern, in Wahrheit aber die schwersten und gefährlichsten Folgen hoher Dosen bestrahlten Ergosterins darstellen. Es bleibt zu unterscheiden, ob alle diese Vergiftungszeichen einem einheitlichen Gifte zuzuschreiben sind und ob das Vitamin selbst dabei beteiligt ist. Nach den neuesten Forschungsergebnissen von WINDAUS existiert neben dem antirachitisch wirkenden Vitamin mindestens noch eine toxische Substanz.

Als sehr wahrscheinlich wird man es a priori ansehen, daß eine weitere Folge der Zufuhr von Präparaten bestrahlten Ergo-

sterins, nämlich der Anstieg des Phosphats im Blute, dem eigentlichen Vitamin, d. h. dem antirachitischen Prinzip zuzuschreiben ist; denn bei der Rachitis ist das Blutphosphat abnorm erniedrigt.

II.

In unseren Versuchen wurden ausschließlich Kaninchen verwendet, weil sich diese als besonders empfindlich für eine sehr charakteristische Form der Vergiftung durch bestrahltes Ergosterin, nämlich die Arterienverkalkung erwiesen hatten. Die geprüften Präparate, die stets frei von Ergosterin und in Öl gelöst waren, wurden innerlich verabreicht und die abgemessene Menge stets auf die Einheit des Körpergewichts bezogen: mg gelöster Substanz auf das kg. Beobachtet wurde das Allgemeinverhalten der Tiere, insonderheit ihr Körpergewicht und der Sektionsbefund, vornehmlich an den großen Arterien. In einer Reihe von Versuchen wurde auch das Phosphat des Blutes bestimmt, obwohl wir den Eindruck hatten, daß die dabei als zweckmäßig erfundene dreitägige Hungerperiode die Widerstandsfähigkeit der Tiere gegen die Allgemeinschäden verminderte.

Anfangs begingen wir Fehler in der Dosierung, weil wir erst Erfahrungen über die Wirksamkeit der besten Präparate, aber auch über die zweckmäßigste Ausnutzung der zugeführten Substanzmengen sammeln mußten. Sehr bald war es klar, daß die bei der Rachitisprophylaxe bewährte Applikation von täglichen Gaben unzweckmäßig ist, sobald es sich um die hohen toxischen Dosen handelt. Denn man erlebt regelmäßig nach Aussetzen einer Dauerzufuhr von bestrahltem Ergosterin, daß die Verschlechterung des Zustandes noch eine Weile anhält und die Umkehr zur Besserung — wenn überhaupt — erst nach einer Reihe von Tagen einsetzt. Wenn also ein Tier unmittelbar nach einer Dosis stirbt, so ist an diesem Tode diese letzte Dosis nicht mehr beteiligt und oft auch nicht mehr die vorletzte und drittletzte. Wir haben es später ratsam gefunden, wiederholte Dosen mit dreitägigen Abständen — oder auch zweimal wöchentlich — zu verabreichen, können aber nicht mit Bestimmtheit aussagen, ob dabei die vorteilhafteste Ausnutzung erfolgt.

Außer wiederholten Dosen haben wir einmalige Dosen erprobt, von denen man erwarten könnte, daß sie sich in jedem Fall voll auswirken. Jedoch ist eine Konstanz oder konstante Abstufung des Effekts auch bei diesem Vorgehen nicht zu erzielen: die individuellen Differenzen sind stets recht groß und eine be-

liebige Vermehrung der Zahl der geprüften Tiere verbietet sehr bald die Kostbarkeit der Substanzen.

Was als „individuelle Differenz“ gebucht wird, ist zuweilen, aber leider doch nur relativ selten, auf feststellbare Erlebnisse des betreffenden Individuums zurückzuführen, insonderheit interkurrente Erkrankungen; sie können Abmagerung und Tod veranlassen, öfters wohl auch eine Verkalkung der Aorta, ohne daß das zugeführte Präparat beteiligt war. Andererseits kann ein aus anderer Ursache oder unter deren Mitwirkung erfolgender verfrühter Tod verhindern, daß sich die an den Gefäßen zu erwartenden Schäden wirklich zu erkennbaren Veränderungen ausbilden, obwohl die verabreichte Dosis dies an sich bewirkt haben würde. Wir glauben, daß negative Sektionsbefunde vor Ablauf einer Woche nach der letzten Dosis nicht als sicherer Beweis für fehlende Arteriengiftigkeit zu werten sind, daß jedoch nach Ablauf von zwei Wochen jeder wirklich gesetzte Schaden auch erkennbar geworden ist.

Die Untersuchung des Blutphosphats wurde nach BELL-DOISY an hungernden Tieren unmittelbar vor der Gabe bestrahlten Ergosterins und zwei Tage (48—50 Stunden) danach vorgenommen. Auch hier gibt es keine absolut sichere Grenze, weil alle hungernden Tiere einen geringfügigen und einzelne Tiere sogar einen recht erheblichen Anstieg der Werte aufweisen, wie er im Allgemeinen die Folge der Zufuhr bestrahlten Ergosterins ist. Nach unseren Erfahrungen kann eine Erhöhung des Phosphats um mehr als 1 mg % oder 20 % des Normalwertes wahrscheinlich, aber erst eine solche um mehr als 3 mg % oder 60 % des Normalwertes sicher als Zeichen einer Wirkung des bestrahlten Ergosterins angesehen werden.

Aus alledem folgt, daß es schwer ist, für die toxischen Wirkungen von Präparaten bestrahlten Ergosterins Grenzzahlen festzulegen, so unverkennbar auch die Gesamtheit des Bildes an einer Reihe von Einzeltieren den besonderen Charakter bestimmter Produkte erkennen läßt.

III.

Einen Überblick über die wichtigsten Eigenschaften der von mir geprüften Präparate nach der Bezeichnung und den Angaben von WINDAUS gibt Tabelle 1¹⁾.

1) Vgl. Nachrichten der Göttinger Gesellsch. der Wiss., Math.-Phys. Kl. N. F. 1930, S. 36.

Tabelle 1.
Präparate von WINDAUS.

Nr.	be- strahlt in	Bestrahlungs-		Um- wand- lung %	Anti- rachi- tische Grenz- dosis γ	Weitere Ein- wirkungen	danach Anti- rachi- tische Grenz- dosis γ
		licht	dauer				
KW 47	Äther	Mg	2 ^h	58	0,04		
KW 54	Benzol	Mg	16 ^h	97	0,04		
KW 48	Äther	Mg	2 ^h	58	0,04		
KW 53	"	"	"	"	"	4 Wochen an der Luft stehend	> 1
KW 57 ²⁾		Mg				2 Monate an der Luft	> 1
WB 20 a	Benzol	Mg	14 ^h	89	0,04		
WB 20 b	"	"	"	"	"	10 Tage mit O ₂ ge- schüttelt	ca. 1
W 42 b	Äther	Hg	57 ^h	98	ca. 0,5		
W 57 b	Alkohol	Hg	60 ^h	?	?	8 Stunden in Benzin- lösung auf 230° er- hitzt	> 1

In den folgenden Tabellen bedeutet:

- völlig glatte und elastische Aorta.
- + Anfangsstadium der Arterienkrankung, gewöhnlich 1—2 kleine Herde im Aortenbogen.
- ++ Stärkere Verkalkung im Aortenbogen, eventuell ein einzelner Herd in der Aorta thoracalis.
- +++ Verkalkungsherde bis herunter zur Bifurkation der Aorta, der obere Teil meist in ein starres Rohr verwandelt.
- ++++ Überaus starke Verkalkung der ganzen Aorta und einiger bis zahlreicher Nebenäste (Carotiden, Coeliaca, Iliacae, Nierenarterien usw.).

ver. bedeutet: spontan verendet; get. = getötet.

Wo bei mehrfachen Gaben Phosphatanalysen verzeichnet sind, beziehen sich diese allein auf die erste Dosis.

Tabellen 2, 3 und 4 zeigen für die stark wirksamen Präparate KW 47 und KW 54 die große Einheitlichkeit des Effekts bei Verwendung reichlich überschwelliger Dosen: Tägliche Zufuhr von 5 mg oder mehr Substanz bringt die Tiere im Laufe von 1—2 Wochen unter einem Gewichtsverlust von rund 20 (10

2) Vgl. dazu WINDAUS, a. a. O. S. 44, 53.

Tabelle 2.

Präparat KW 47, vitaminreich.

Prüfung an Kaninchen durch mehrmalige orale Dosen.
Versuchszeit vom 4. 5. 29 an.

Kan. Nr.	Gewicht kg	Einzelosis mg/kg	Dosenzahl	Gesamtosis mg/kg	Todesart	Tod nach Tagen	Gewicht b. Tode	Gewichtsverlust %	Befund an der Aorta	Sonstiger Befund
132	2,6	5	tägl.	60	ver.	12	2,17	17	++	
128	2,7	5	"	60	ver.	12	2,1	22	++++	
141	3,1	5	"	55	ver.	12	2,8	10	++++	
139	3,3	5	"	45	ver.	10	2,7	15	++++	
143	1,8	5	"	35	ver.	8	1,4	22	++++	
127	2,0	5	"	25	ver.	6	1,75	12	++++	akut entzündl. Zustand d. Luftröhre

Tabelle 3.

Präparat KW 54, vitaminreich.

Prüfung an Kaninchen durch mehrmalige orale Dosen.
Versuchszeit vom 19. 6. [Reihe A], vom 3. 7. [Reihe B] und vom 8. 7. [Reihe C] an.

Kan. Nr.	A. B. C.	Gewicht kg	Einzelosis mg/kg	Dosenzahl	Gesamtosis mg/kg	Todesart	Tod nach Tagen	Gewicht b. Tode	Gewichtsverlust %	Befund an der Aorta	Sonstiger Befund
60	A	3,1	20	tägl.	160	ver.	9	2,6	16	++++	
46	A	2,58	20	"	140	ver.	8	2,12	18	++++	
77	B	2,33	30	jeden 3. Tag	60	ver.	7	1,8	23	++++	
93	C	2,8	10	tägl.	60	ver.	8	2,27	19	++	2 Echinococci [am Netz]
86	C	2,6	10	"	60	ver.	8	2,02	23	++++	
193	A	2,6	5	"	40	ver.	10	2,01	28	++++	
78	A	2,16	5	"	20	ver.	5	1,95	10	+	

Tabelle 4.

Präparat KW 54.

Prüfung an Kaninchen durch einmalige orale Gabe.

Versuchszeit ab 3. 7. 29.

Kan. Nr.	Gewicht kg	Dosis mg/kg	Todesart	Tod nach Tagen	Gewicht b. Tage kg	Gewichtsverlust %	Befund an der Aorta	Sonstiger Befund
176	3,02	60	ver.	10	2,47	19	++++	Entzündung der Herzklappen Echinococcen
120	1,75	60	ver.	7	1,27	27	++++	
150	2,4	30	ver.	4	1,9	21	++++	
174	2,54	10	ver.	49	1,35	47	++++	
109	2,4	10	ver.	15	1,4	42	++++	
85	2,02	5	ver.	140	1,38	32	++	
96	2,26	5	ver.	19	1,42	37	+++	

Tabelle 5.

Präparat KW 53, oxydiert, sehr vitaminarm.

Prüfung an Kaninchen durch mehrmalige orale Gaben.

Versuchszeit vom 10. 6. 30 an.

Kan. Nr.	Gewicht kg	Einzel-dosis mg/kg	Dosen-zahl	Gesamt-dosis mg/kg	Todes-art	Tod nach Tagen	Gewicht b. Tage	Gewichtsverlust %	Befund an der Aorta	Sonstiger Befund
304	1,65	20	tägl.	320	ver.	63	0,73	56	+++	Echinococcen am Magen Hautgeschwüre
301	2,4	20	"	320	get.	29	1,8	25	++++	
302	1,52	5	"	80	ver.	19	1,02	33	—	
303	2,6	5	"	80	get.	231	2,97	—	+	

bis 30) % zum Tode und bei der Sektion zeigen sich stets deutliche bis schwerste Arterienveränderungen (sofern die Zeit zu ihrer Ausbildung ausreichte). Einmalige Dosen von 30—60 mg hatten den gleichen Effekt (Tab. 3). Erst bei Dosen von 10—5 mg war eine Abschwächung der Wirkung festzustellen, indem die Tiere die Tendenz zu längerem Überleben erkennen ließen; dabei war die Gewichtsabnahme — wegen der länger dauernden Auswirkung — beträchtlicher, die Arterienbeschädigung nur unwesentlich geringer, (Nr. 85, Tab. 4). Der verspätete Tod der beiden Tiere 174 und 85 kann nicht mit Sicherheit als Folge der Vergiftung angesehen werden.

Eine sehr starke Abschwächung der toxischen Wirkung weist das Präparat KW 53 auf, das durch Oxydation des KW 47 analogen Präparats KW 48 entstanden war (vgl. Tab. 5). 16 aufeinanderfolgende Tagesdosen von 5 mg wurden von einem Tier acht Monate überlebt, bis es experimenti causa getötet wurde; seine Aorta war nur wenig verändert. Ein zweites Tier starb zwar früher, doch ohne jeden Arterienbefund. Auch 16 malige tägliche Dosen zu 20 mg hatten noch einen geringern Effekt als die einmaligen Dosen von 30—60 mg des Präparats KW 54.

Das Präparat KW 57 erwies sich ebenfalls als weniger wirksam gegenüber KW 47 und KW 54, aber zweifellos doch wirksamer im Vergleich zu KW 53. Sowohl die Übersicht der Ergebnisse nach täglichen (Tab. 6) wie die nach einmaligen Dosen (Tab. 7) führt zu dieser Einschätzung, die freilich schwer in eine bündige Zahl zu fassen ist. Tab. 7 liefert für die Dosen 2—10 mg ein gutes Beispiel individueller Differenzen. Dabei ist auffallend, daß die Wirkung am Phosphat vorhanden sein kann bei fehlender Arterienwirkung und umgekehrt.

Die hier schon zutage tretende weitgehende Variation der Reaktion auf solche Dosen, die in der Gegend der Grenze der Wirksamkeit liegen, offenbarte sich weiter bei der Prüfung der Präparate WB 20a und b, wo ausdrücklich erstrebt wurde, diese Grenze sorgfältig festzulegen (Tabellen 8—11). Zwar lieferten die einmaligen Dosen von WB 20a (Tab. 8) scheinbar ein scharfes Resultat, weil oberhalb 20 mg beide Tiere mit Arterienveränderungen erkrankten, unterhalb dieser Dosis kaum ein Tier; doch darf nicht verkannt werden, daß nur je ein Tier mit 5 und 1 mg länger als 2 Tage überlebten und daß auch diese Tiere nach einer Woche starben, freilich nur das eine unter Gewichtsverlust. Bei WB 20b waren zwei (der insgesamt drei) einmaligen Dosen von ca. 100 mg wirkungslos an den Arterien und (nahezu) am Allge-

Tabelle 6.

Präparat KW 57, oxydiert, sehr vitaminarm.

Prüfung an Kaninchen durch mehrmalige orale Gaben.
Versuchszeit vom 8. 7. [A] und vom 16. 7. 29 [B] ab.

Kan. Nr.	Reihe	Gewicht kg	Einzel-dosis mg/kg	Dosen-zahl	Gesamt-dosis mg/kg	Todes-art	Tod nach Tagen	Gewicht b. Tode kg	Gewichts-verlust %	Befund a. d. Aorta	Sonstiger Befund
63	A	2,5	40	tägl.	240	ver.	6	1,97	21	+++	Entzündung der Herzklappen, Leber brüchig auf Pericard fibrinauf-lagerung
94	A	2,6	40	"	200	ver.	8	2,17	17	++	Föten
188	B	1,95	5	"	190	ver.	40	1,25	36	+++	
111	B	1,92	15	"	120	ver.	9	1,67	13	+++	
74	B	1,74	15	"	120	ver.	9	1,32	24	+++	
172	B	1,95	5	"	80	ver.	16	1,44	26	+++	

Tabelle 7.

Präparat KW 57, oxydiert, sehr vitaminarm.

Prüfung an Kaninchen durch einmalige orale Gaben.
Versuchszeit ab 17. 7. [A] und 24. 7. [B].

Kan. Nr.	Reihe	Gewicht kg	Dosis mg/kg	Todes-art	Tod n. Tagen	Gewicht b. Tode kg	Gewichts-verlust %	P-Anstieg im Blut absolut	P-Anstieg im Blut prozentual	Befund a. d. Aorta	Sonstiger Befund
114	B	1,79	100	ver.	7	1,35	25	7,9	111	+++	gest. b. d. Herzpunktion 7 Tage Hunger, eitr. Ohr
88	A	2,02	100	ver.	8	1,62	20	4,7	107	+++	
195	A	1,50	50	ver.	10	1,05	30	3,4	58	+++	
82	B	1,49	50	get.	2	1,29	14	—	—	+++	
194	B	1,85	25	ver.	3	1,42	23	3,1	60	+	" , Echmoc.
107	A	1,55	25	ver.	17	1,0	36	2,2	38	++++	
198	A	1,75	10	ver.	20	1,2	31	2,2	28	++++	
179	B	1,35	10	ver.	12	0,87	36	2,8	29	—	
87	B	1,64	5	ver.	12	0,95	43	1,9	25	—	
191	B	2,12	2	ver.	21	1,4	34	0	0	+++	

Tabelle 8.

Präparat WB 20a, vitaminreich.

Prüfung an Kaninchen durch einmalige orale Gaben.

Versuchszeit ab 25. 9 [A], ab 7. 10. [B], ab 5. 11. 29 [C].

Kan. Nr.	Reihe A. B. C	Gewicht kg	Dosis mg/kg	Todesart	Tod nach Tagen	Gewicht b. Tode kg	Gewichtsverlust %	P-Anstieg im Blut absolut	P-Anstieg im Blut prozentual	Befund d. Aorta	Sonstiger Befund
738	A	3,37	40	ver.	5	2,55	22	5,00	86	++	
1241	A	2,3	20	ver.	7	1,7	22	3,75	81	+++	
745	A	1,47	10	ver.	2	1,09	26			—	
748	A	1,6	5	ver.	6	0,93	39			—	
196	B	1,4	1	ver.	7	1,3	7			—	
101	B	2,13	1	get.	2	1,85	12	1,8	31	—	Bei d. Blutentnahme getötet
102	B	2,21	0,5	ver.		unbekannt		0	0	?	an e. Entzündung der Schnauzen-gegend erkrankt
153	C	1,67	0,25	ver.	9	1,35	20	0,5	6	+	gestorben bei der Blutentnahme
152	C	1,57	0,25	get.	3	1,39	12	1,4	16,8	—	
103	B	1,50	0,2	ver.	75	1,3	13	0,46	8,6	—	

Tabelle 9.

Präparat WB 20a, vitaminreich.

Prüfung an Kaninchen durch mehrmalige orale Dosen.

Versuchszeit vom 25. 9. [A], vom 16. 10. [B], vom 5. 11. 29 [C].

Kan. Nr.	Reihe A. B. C	Gewicht kg	Einzel-dosis mg/kg	Dosen-zahl	Gesamt-dosis mg/kg	Todes-art	Tod n. Tagen	Gew. b. Tode	Gewichts-verlust %	P-Anstieg im Blut absolut	P-Anst. im Blut %	Befund a. d. Aorta	Sonstiger Befund
1245	A	2,19	15	j.3. Tag	45	ver.	9	1,62	32	1,95	34	++++	
112	B	2,52	8	"	32	ver.	12	1,89	25	3,3	58	++++	
110	B	1,84	4	"	24	ver.	17	1,15	41	1,7	82	++++	
162	C	2,27	2	"	20	get.	31	1,75	23			++++	
113	B	1,69	10	"	20	ver.	6	1,08	36	2,8	67	++	
154	C	2,2	2	"	18	ver.	25	1,85	39	2,6	46	+++	
163	C	1,72	2	"	16	ver.	24	0,8	53			+++	
111	B	1,96	4	"	16	ver.	16	1,2	39	3,1	43	+++	
151	C	2,6	2	"	14	ver.	20	1,45	44	2,0	34	+++	
108	B	2,27	2	"	12	get.	110	2,65	—			+	Echinococcen am Magen
740	A	2,42	2	"	12	ver.	19	1,59	35	2,75	64	+	Herz u. Lungen mit Fibringerinsel überzogen
1239	A	2,55	5	"	10	ver.	5	2,05	19	3,05	58	++	
155	C	2,08	1	"	10	get.	31	1,6	23	1,1	29	+	
165	C	1,65	1	"	9	ver.	26	0,95	43			—	
166	C	2,08	1	"	8	ver.	24	1,10	47			+	
109	B	2,35	2	"	8	ver.	10	1,72	27	2,0	34	++++	
169	C	1,71	0,5	"	5	get.	31	1,35	21			—	
157	C	2,47	0,5	"	5	get.	27	2,3	7	0,7	15	++	
158	C	2,05	0,5	"	5	get.	27	2,1	—	0,8	16	—	
167	C	1,78	0,5	"	3,5	ver.	20	1,35	24			—	

Tabelle 10.

Präparat WB 20b, oxydiert, vitaminarm.

Prüfung an Kaninchen durch einmalige orale Gaben.

Versuchszeit ab 25. 9. [A], ab 7. 10. [C], ab 12. 11. 29 [B] und ab 28. 1. 30 [D].

Kan. Nr.	Reihe A. B. C. D	Gewicht kg	Dosis mg/kg	Todes- art	Tod nach Tagen	Gewicht b. Tode kg	Gewichts- verlust %	P-Anstieg im Blut absolut	P-Anstieg im Blut prozentual	Befund an der Aorta
1240	A	1,92	250	ver.	3	1,36	29	4,6	8	+
137	D	1,8	100	ver.	5	1,42	21	2,99	56	+++
138	D	1,7	100	get.	32	1,55	13	1,94	34	—
171	B	2,05	87,5	get.	24	1,72	16	0	0	—
172	B	2,79	50	ver.	5	2,45	12	3,75	100	++
173	B	2,52	50	ver.	14	1,49	40	4,1	69	++
135	D	2,05	50	get.	30	1,60	22	4,16	83	+
136	D	2,20	50	get.	34	2,15	—	2,42	38	+++
134	D	2,45	25	get.	30	2,47	—	1,99	61	+++
133	D	2,35	25	get.	27	1,90	18	1,96	46	—
120	B	3,07	25	ver.	11	1,72	45	5,95	120	+++
105	C	2,17	25	get.	110	2,43	—	0,65	11	—
123	B	1,45	12,2	ver.	2	1,25	14	—	—	—
132	D	2,2	10	get.	30	2,0	9	0,55	11	—
104	C	1,79	10	ver.	14	1,3	27	0,65	11	+

Tabelle 11.

Präparat WB 20b, oxidiert, vitaminarm.
 Prüfung am Kaninchen durch mehrmalige orale Dosen.
 Versuchszeit vom 25. 9. 29 ab.

Kan. Nr.	Gewicht kg	Einzel-dosis mg/kg	Dosenzahl	Gesamt-dosis mg/kg	Todes-art	Tod n. Tagen	Gewicht b. Tode kg	Gewichts-verlust %	P.-Anstieg im Blut absolut	P.-Anstieg im Blut prozent.	Befund a. d. Aorta
739	2,22	62	jeden 3. Tag	124	ver.	5	1,79	19,5	3,5	8	+

Tabelle 12.

Präparat W 42b, überbestrahlt, vitaminarm.
 Prüfung an Kaninchen durch mehrmalige orale Dosen.
 Versuchszeit vom 29. 7. [A], vom 12. 7. 29 [B] ab.

Kan. Nr.	Reihe A. B	Gewicht kg	Einzel-dosis mg/kg	Dosenzahl	Gesamt-dosis mg/kg	Todes-art	Tod n. Tagen	Gewicht b. Tode kg	Gewichts-verlust %	Befund a. d. Aorta	Sonstiger Befund
152	B	1,67	40	täglich	320	ver.	10	1,02	39	+++	Echinococcen
184	A	2,6	10	"	220	"	23	1,67	36	+++	Echinococcen a. Zwergefell,
62	B	1,6	40	"	160	"	4	1,37	15	+	Fibringerinsel am Herz,
83	B	1,97	10	"	140	"	17	1,3	34	+++	Echinococcen am Magen.
116	A	1,4	5	"	120	"	25	0,99	29	+++	
99	A	1,7	17,5	$\frac{1}{2}$ wöchl.	105	"	20	1,16	32	+++	
123	A	1,75	25	täglich	75	"	5	1,45	17	++	
89	A	2,7	35	wöchentl.	70	"	15	1,85	32	+++	

meinbefinden (Tab. 10), während eine von vier Dosen zu 25 mg an den Arterien und am Allgemeinbefinden sehr stark wirksam war. In dieser Versuchsreihe ist es sehr schwer eine „Grenze“ für eine der geprüften Wirkungen festzulegen. Man kann mit ziemlicher Bestimmtheit nur soviel sagen, daß auf den Allgemeinzustand das oxydierte Präparat deutlich schwächer wirkte als WB 20a; wahrscheinlich bezieht sich dies auch auf die Arterien, aber nicht sicher.

Was das Blutphosphat anbetrifft, so sind die Zahlen der Tabellen 8 und 9, sowie 10 und 11 zusammen zu betrachten. Man erkennt, daß WB 20a bis herab zu 1 mg das Phosphat erhöht, WB 20b jedoch nur bis zu 25 mg herab. Bemerkenswert ist auch in dieser doppelten Versuchsreihe die mehrfach auftretende Erscheinung, daß die Wirkung am Phosphat deutlich ausgesprochen sein kann, wenn jegliche Störung an den Arterien fehlt (Tiere Nr. 101, 138, 134, 133). Andererseits sind auch geringfügige Arterienveränderungen beobachtet worden, wo das Blutphosphat normale Werte aufwies (Tiere Nr. 153, 157, 104).

Trotz all dieser Diskrepanzen läßt die Gesamtübersicht der Versuche mit WB 20a und b den Schluß zu, daß der Unterschied in der Einwirkung auf das Phosphat (ca. 25:1) wesentlich größer ist als der Unterschied in der Wirkung auf die Arterien (roh geschätzt 3:1).

Der Vergleich der Tabellen 8 und 9 darf vielleicht auch noch den Schluß rechtfertigen, daß einmalige Dosen in erster Annäherung auf die Arterien etwa ebenso stark (oder wenigstens nicht viel schwächer wirken) als mehrmalige Dosen von insgesamt dem gleichen Betrage, die in dreitägigem Abstand gegeben werden. Immerhin kann diese Statuierung nur als provisorische betrachtet werden und bedarf weiterer Prüfung.

Tabelle 12 gibt die Prüfungsergebnisse mit dem überbestrahlten Produkt W 42b wieder. Es wurden nur hohe Dosen, meist in täglicher Wiederholung verabreicht, also reichlich überdosiert. Immerhin läßt die lange Lebensdauer bei Anwendung der Tagesdosen von 5 und 10 mg erkennen, daß die Wirkung auf den Allgemeinzustand geringer war als bei den stärkst wirksamen Präparaten KW 47 und KW 54. Man kann die Abschwächung noch auf $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{5}$ schätzen.

Auf Tabelle 13 finden sich die Untersuchungsergebnisse für das Überhitzungsprodukt W 57b. Es scheint, daß die Grenze für die Arterien- wie für die Blutphosphatwirkung etwa übereinstimmt und bei 15 mg liegt.

Tabelle 13.

Präparat W 57 b, Erhitzungsprodukt, sehr vitaminarm.
 Prüfung an Kaninchen durch einmalige orale Gabe.
 Versuchszeit ab 14. 1. [A], ab 21. 1. [B], ab 11. 2. [C].

Kan. Nr.	Reihe A. B. C	Gewicht kg	Dosis mg/kg	Todes-art	Tod n. Tagen	Gewicht b. Tode kg	Gewichts-verlust %	P-Anstieg im Blut absolut	P-Anstieg im Blut prozent.	Befund a. d. Aorta	Sonstiger Befund
193	A	2,17	100	ver.	5	1,59	30	4,19	73	+++	gestorben bei d. Blut-entnahme
181	A	1,62	100	get.	2	1,32	19	—	—	—	
182	A	2,30	40	ver.	22	1,55	33	2,35	36	+++	
192	A	2,29	40	ver.	13	1,32	38	2,2	43	+++	
139	C	3,52	30	ver.	14	2,70	23	1,2	22	—	
140	C	2,97	30	get.	28	2,42	19	3,05	59	+++	Leber war durchsetzt mit Parasiten
187	A	1,87	16	get.	24	1,66	11	2,94	67	++	
188	A	2,10	16	get.	23	1,8	15	2,53	44	++	
126	B	2,52	16	ver.	17	1,53	39	0	0	+++	
127	B	2,42	16	get.	35	2,25	7	0,85	21	++	
141	C	3,01	15	get.	23	2,10	30	0	0	—	Echinococ. am Magen Echinococenblasen a. Magen
142	C	2,72	15	get.	27	2,50	8	0	0	—	
143	C	2,70	8	get.	25	2,60	4	0	0	—	
144	C	2,30	8	get.	24	2,55	0	0	0	—	
128	B	2,62	6,5	get.	33	2,35	13	1,53	30	—	
129	B	2,72	6,5	get.	31	2,45	10	0	0	—	Echinococenblasen a. d. Lebern u. Zwergfell
145	C	2,50	4	get.	21	2,80	0	0	0	+	
146	C	2,20	4	get.	24	2,07	6	0	0	—	

IV.

Betrachtet man das gesamte Material zusammenfassend, so kann man mit aller Vorsicht und annäherungsweise Folgendes aussagen:

Die toxische Wirkung, beurteilt nach den Arterienveränderungen, war für die Präparate KW 47, KW 54 und WB 20a ziemlich gleich, für die Präparate KW 57, WB 20b und W 57b in roher Schätzung etwa dreimal, für das Präparat KW 53 etwa zehnmal schwächer. Für das Präparat W 42b kann die Schätzung nur noch ungenauer sein; sein Wirkungsgrad liegt aber wohl sicher auch zwischen $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{10}$ der wirksamsten Produkte. Der Arterienwirkung entsprach im großen und ganzen die Wirkung auf den Allgemeinzustand (Überlebensdauer und Gewichtsverlust). Die Wirkung auf das Blutphosphat, die nur in einem Teil der Versuche untersucht wurde, begann bei den schwach wirksamen Präparaten KW 57, WB 20b und W 57b etwa an der gleichen Dosengrenze wie die toxischen Wirkungen, bei dem stark wirksamen Präparat WB 20a jedoch deutlich (rund um eine Dezimale) früher. Diese Differenz des Wirkungsquotienten ist in den geschilderten Versuchen der einzige Anhaltspunkt für die Existenz mehrerer verschieden wirksamer Substanzen. Nimmt man freilich die antirachitische Wirksamkeit laut Tabelle 1 (S. 152) als Vergleichsmaßstab hinzu, so bestätigen auch diese Versuche die frühere Feststellung von WINDAUS, daß verschiedene Eingriffe das antirachitische Prinzip in größerem Ausmaße vernichten können als den oder die toxischen Begleitstoffe. Denn einer Abschwächung der antirachitischen Wirkung auf mindestens $\frac{1}{12}$ bis zu mehr als $\frac{1}{25}$ entspricht hier nur eine solche um $\frac{1}{3}$ bis höchstens $\frac{1}{10}$. Besonders auffällig ist die Diskrepanz bei dem Überhitzungsprodukt W 57b, wo sie mindestens eine volle Dezimale beträgt.

Bei der Durchführung der Versuche im Pharmakologischen Institut der medizinischen Akademie zu Düsseldorf erfreute ich mich der dankenswerten Unterstützung durch Frl. HELENE LÖHMANN und Frl. JUSTINE UNGEWITTER.

Bewegungen von Porphyroblasten in Phylliten und ihre Messung.¹⁾

Mit 6 Figuren.

Von

O. Mügge.

Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juni 1930.

Es ist bekannt, daß die Porphyroblasten der metamorphen Schiefer oft Bewegungen in ihrem Grundgewebe ausgeführt haben; sie sind von Interesse für das Studium des Verhaltens der Krystalle gegenüber starken mechanischen Beanspruchungen, aber auch, weil man daraus auf Bewegungen, denen das ganze Gestein unterlag, zurückschließen kann. WALTHER SCHMIDT²⁾ hat dies zuerst benutzt, um für einige Gesteine die Größe der anscheinend häufigsten Bewegung, die krystallinische Schiefer zu erfahren pflegen, zu messen, nämlich der Scherung. Es sind das Bewegungen derselben äußerst einfachen Art wie die Translationen im einfachen Krystall, aber von geologischem Ausmaß, indem die Gesteine dabei gewissermaßen in ebene, planparallele Platten, sog. Gleitbretter, zerfallen, die gegen einander um eine gewisse Strecke in derselben Richtung verschoben werden.

Obwohl nun die krystallinischen Schiefer fast ausschließlich aus Krystallen aufgebaut sind, unterliegen diese bei Scherungen ihres Muttergesteins keineswegs ausschließlich Translationen, sondern auch Verbiegungen, Zerreißen, Zertrümmerungen, auch elastischen Deformationen; unter ihren häufigeren Gemengteilen sind sogar nur wenige durch gute Translationsfähigkeit ausgezeichnet, von den meisten wissen wir darüber sehr wenig. Im ganzen scheint es aber, daß ein großer Gehalt an translations-

1) Erscheint ausführlich im Neuen Jahrb. f. Mineralogie usw. (A) B. B. 61.

2) WALTHER SCHMIDT, Ber. math.-naturw. Kl. d. Wiener Akad. I, 127, 293, 1918.

fähigen Gemengteilen der Scherfähigkeit zu gute kommt, so z. B. der Gehalt an Glimmer bei den Phylliten, vorausgesetzt, daß die Orientierung der Translationsebenen zu den Scherkräften eine günstige ist.

Ist ein Gestein hinsichtlich seiner mineralogischen Zusammensetzung und seines Gefüges sehr gleichförmig, wie z. B. viele Phyllite, so kann man erwarten, daß auch die Größe der Scherung an allen Stellen dieselbe ist. Legt die oberste Schicht eines solchen Schieferpaketes von der Dicke d die Strecke l in der Scherrichtung zurück, während die unterste festgehalten wird, so ist l/d das Maß der Scherung. Im folgenden soll die Ebene, längs der die Scherung vor sich geht, mit T bezeichnet werden, die Richtung der Bewegung mit t (entsprechend den Bezeichnungen bei Translationen in Krystallen).

So einfach nun die Scherbewegung eines Gesteins im Großen ist, so verwickelt können doch die Vorgänge sein, die sich an einzelnen Gemengteilen solcher Gesteine namentlich in der Nähe der Porphyroblasten abspielen. Als ein Beispiel dafür lernte ich schon vor langen Jahren Phyllite aus den Ardennen kennen, die sich z. T. durch große Porphyroblasten von Pyrit, z. T. durch zahllose, wenn auch kleine von Magnetit auszeichnen. Sie bestehen nach den Untersuchungen von A. RENARD³⁾ aus etwa 47 % Muscovit, 35 % Quarz, 12 % Chlorit, 3,8 % Magnetit und 1,5 % Rutil. Diese wurden unter dem Einfluß der Scherung so orientiert („ge-regelt“), daß die Spaltfläche (001) des Muscovit $// T$ lag, ferner die Längsrichtung seiner Blättchen wie auch die der anderen Gemengteile, mit Ausnahme von Magnetit und Chlorit und Stengelquarz, parallel t . Der Magnetit hat der Scherung widerstanden insofern, als er seine Umrisse nicht geändert hat, sondern noch jetzt fast modellartige Octaeder bildet, auch keine Translations- und Zwillingsstreifung zeigt (obwohl er bei hohem Druck beide annimmt), auch Absonderung nach (111) ist selten, kurz, er hat keine merkliche Deformation erfahren, wenn auch seine Ecken und Kanten vielfach etwas abgebrochen sind. Seine Krystalle zeigen auch keine Orientierung zu der Scherfläche (hier die Schieferungsfläche) und sind auf Schnitten $// T$ wie solchen $\perp T$ regellos gleichmäßig verteilt. Dagegen sind sie von den im Grundgewebe vorhandenen wässrigen Lösungen etwas erhöhter Temperatur chemisch angegriffen; seine Octaederflächen tragen tiefe Ätzfiguren, es ist also Fe in Lösung gegangen, und es hat sich auf seine Kosten ein eisen-

3) A. RENARD, Bull. d. Musée Roy. d'hist. nat. de Belgique, 1883 II, 327.
Ges. d. Wiss. Nachrichten. Math.-Phys. Kl. 1930. Heft 2.

und wasserreiches Silicat gebildet, der Chlorit. Da dieser viel kieselsäureärmer ist als sein hauptsächlichster Kieselsäurelieferant, der Muscovit, kam es später auch zur Ausscheidung von SiO_2 und zwar in der Form von Quarz. Diese beiden Neubildungen sind auf die Umgebung des Magnetit beschränkt; sie haben sich ausschließlich in der Richtung t vom Magnetit aus abgesetzt und bilden um ihn einen „Hof“, der in der Richtung t auf beiden Seiten des Magnetit etwa dreimal so lang ist als der Durchmesser des Magnetit.

Dieser Hof ist gewissermassen der „Scherschatten“ des Magnetit. Denkt man sich im Gesteine alle jene Stellen durch eine Linie verbunden, an denen der Betrag der Scherung der gleiche ist, so wird der Magnetit, da er an der Scherung nicht teilgenommen hat, von der Linie mit dem Scherbetrag Null umgeben sein, auf diese folgen nach außen die Linien mit den Scherbeträgen 1, 2 . . . bis zu den höchsten Beträgen etwa in der Mitte zwischen zwei benachbarten Magnetiten, und zwar werden diese Linien in der Richtung t erheblichen Abstand voneinander haben, während sie sich in der Richtung $\perp t$ in der Nähe des Magnetit dicht aneinander drängen, und hier wird der Magnetit natürlich auf Drehung stark beansprucht werden. Innerhalb des „Hofes“, des Gebietes fehlender oder geringer Scherung, konnten sich die Neubildungen von Chlorit und Quarz fast unbeeinflusst von der Scherung ordnen, so lange sie nicht aus dem Scherschatten herauswachsen und der Magnetit standhielt, sich auch nicht drehte; das ist nun aber dauernd nicht der Fall gewesen.

Man weiß seit langer Zeit, daß der Magnetit mit dem Chlorit regelmäßig so verwachsen kann, daß seine Octaederfläche (111) parallel der basischen Spaltfläche (001) des Chlorit liegt, was wahrscheinlich dadurch möglich wird, daß die Gitter beider Krystalle in den gemeinsamen Flächen ähnliche Dimensionen haben. Die Verwachsung stellt sich im Schliff $// T$ so dar, daß bei einer $\perp t$ liegenden Fläche (111) die Spaltrisse des Chlorit der Spur der Octaederfläche parallel laufen. (S. 7, Fig. 1: M Magnetit; nur seine Octaederflächen 1 und 2 sind mit Chloritsäulen bis d und e bedeckt; t wie in den folgenden Figuren rechts-links ziehend). Liegt eine Kante von (111) $\perp T$ und ihre beiden Flächen symmetrisch zu t , so erscheint der Chlorit auf beiden Octaederflächen (und ihren Gegenflächen). (Fig. 2: Octaederflächen 1—4 mit Chloritsäulen bis f und g bedeckt). Octaederflächen die $// t$ liegen, haben keinen Chloritbelag; auf den andern hat die Chloritlage oft die dreifache Dicke des Magnetit erreicht.

War die Nährlösung für die Chloritbildung erschöpft, so kam es zur Ausscheidung von Quarz. Er siedelte sich nun nicht etwa auf den vom Magnetit entferntesten Teilen des Chlorit an, sondern drängte sich zwischen Magnetit und Chlorit ein und zwar in Parallelstengeln, deren Längsrichtung senkrecht zu der zugehörigen Octaederfläche liegt, wie es in diesen Nachrichten 1928 p. 9 dargelegt ist, d. h. er wächst gegen die Octaederfläche als feste Wand an, nicht von ihr weg. (Fig. 3 und 4: Q = Quarz, C = Chlorit.) Daß der Quarz nicht etwa zuerst und dann erst der Chlorit gebildet wurde, ergibt sich daraus, daß der Chlorit auch jetzt noch die Parallelität seiner Spaltrisse zur Spur der Octaederfläche zeigt, was gar nicht erklärbar wäre ohne Berührung mit dem Magnetit, denn Fernwirkungen gibt es bei solchen Verwachsungen nicht. Vom Quarz sind also die vom Magnetit entferntesten Teile die ältesten, er wuchs in dem Maße gegen die Octaederfläche an, wie er mitsamt dem Chlorit von ihr weggedrängt wurde, vielfach wuchsen noch beide eine Weile neben einander an derselben Octaederfläche und zwar poikilitisch mit unregelmäßigen, ja bizarren Grenzen sich durchdringend. Da ist nun schwer vorzustellen, daß dabei der Quarz auf dieselbe Octaederfläche zu-, der Chlorit dagegen von ihr weggewachsen sein soll, vielmehr wird es dadurch wahrscheinlich, daß auch der Chlorit trotz seiner regelmäßigen Stellung zur Octaederfläche nicht von ihr weg, sondern auch auf sie zu gewachsen ist, natürlich (ebenso wie der Quarz) durch ein sehr feines Häutchen von stets sich erneuernder Nährlösung von ihm getrennt. Der Platz für die beiderlei Neubildungen wurde z. T. durch die Aufzehrung von Grundgewebe gewonnen, das, soweit es noch im Scherschatten des Magnetit lag, durch die größere Scherung seiner Nachbarschaft z. T. auch auf Zug beansprucht und dadurch aufgelockert war.

Die Scherkräfte haben also den Absatz von Chlorit auch beeinflusst. Die Bewegung des Grundgewebes in Richtung t hat den Absatz von Chlorit auf den $//t$ liegenden Octaederflächen verhindert, und ihr ist es auch zuzuschreiben, daß die Chloritsäulen aufsymmetrisch zu t liegenden Octaederflächen nicht in der Richtung senkrecht zu ihnen gestreckt sind (etwa wie Fig. 2a), sondern in der Richtung t (wie Fig. 2).

Die Schlüsse über die Art des Wachstums des Chlorit werden nun bestätigt durch die Beobachtungen in Schliffen senkrecht T , zugleich $//t$, d. i. senkrecht zu der bei Translationen mit f bezeichneten Richtung der Drehaxe bei den sog. Biegegleitungen. Hier zeigt sich, daß, wenn auch die Spuren der Spaltflächen des

Magnetit im Schliff // T parallel waren, dies doch für die Flächen selbst keineswegs gilt. Wenn nur Chlorit, noch kein Stengelquarz vorhanden ist, gehen die Spaltrisse des Chlorit nur in dem den Magnetit berührenden Teil der Octaederfläche parallel, die Abweichung zwischen beiden wird um so größer, je weiter die Teile desselben Chlorit vom Magnetit entfernt sind. (Fig. 5). Die Teile desselben Chlorit erscheinen also gegeneinander wie gedreht um die Richtung f in (001), die Drehung erfolgt in beiden Teilen desselben Hofes im selben Sinne und erreicht bis 120° , am häufigsten sind Werte von etwa $70-80^\circ$. Da die Drehung auch in allen Höfen desselben Schliffes in demselben Sinne erfolgt scheint, könnte als Ursache nur die Gesteinsscherung in Frage kommen; dann müßte der Scherschatten um den Magnetit sehr schmal sein, da sich die Drehung des Chlorit schon ganz in der Nähe der überwachsenen Octaederfläche bemerklich macht; auch wäre zu erwarten, daß die Stengelquarze zwischen Chlorit und Magnetit ebenfalls den Scherkräften ausgesetzt gewesen wären. Das ist aber durchaus nicht der Fall.

Zwar verlaufen die Grenzlinien der Quarzstengel hier vielfach nicht geradlinig und senkrecht zur bewachsenen Octaederfläche, sondern krumm, für die Individuen auf derselben Octaederfläche annähernd konzentrisch zueinander, und der Sinn der Krümmung ist derselbe wie beim Chlorit. Aber diese Quarzstengel sind keineswegs gekrümmt worden, denn jeder Stengel löscht in allen seinen Teilen gleichzeitig aus, nicht undulös, ist auch ganz frei von Sprüngen, BÖHM'scher Streifung und sonstigen Spuren mechanischer Beanspruchung. Da nun jeder Quarzstengel senkrecht zu jener Octaederfläche wächst, der er zugehört, — die Tangenten an die krummen Grenzlinien verlaufen an der Berührungsstelle mit der Octaederfläche auch senkrecht zu diesen —, so bleibt nur der Schluß, daß diese Octaederflächen während des Wachstums der Quarze ihre Lage änderten, indem der Magnetit trotz seiner anscheinend so festen Einbettung im Grundgewebe dem starken Drehmoment an den beiden nicht in t liegenden Ecken und Kanten nachgab, was natürlich eine Änderung in der Stengelrichtung der Quarze nach sich zog.

Dann liegt aber die Annahme nahe, daß eine solche Drehung des Magnetit um f auch schon während des Wachstums des Chlorit stattfand und die Abweichung der Spaltrisse in seinen älteren Teilen von denen in seinen jüngeren veranlaßt hat, zumal auch der mit dem Quarz gleichalterige, von Quarz poikilitisch durch-

wachsene Chlorit schon diese Drehung erkennen läßt. Diese Annahme wird weiter gestützt durch folgende Beobachtungen.

Man sieht nicht selten eine längere Chloritsäule in deren ältesten, also vom Magnetit entferntesten, Teilen die Spaltung annähernd $\perp t$ verläuft, (Fig. 6 a: Chlorit auf 1) während sie in ihren jüngsten einer jetzt t fast parallelen Octaederfläche folgt und also zu dieser gehört, obwohl sie von dieser fast oder sogar ganz abgedrängt ist; (Fig. 6 e: Chlorit auf 1) wo ferner die jetzt annähernd $\perp t$ verlaufende Octaederfläche ebenfalls gedrehten Chlorit (einer jüngeren Generation) trägt, (Fig. 6 b—e: Chlorit auf 2) dessen Spaltlinien zu denen der ersten Chloritgeneration annähernd senkrecht stehen. Häufiger aber trägt diese zu t annähernd senkrechte Octaederfläche neben Chlorit auch schon krumme Quarzstengel, wobei dann die Grenze zwischen diesem und dem älteren Chlorit ebenfalls krumm verläuft, in demselben Sinn wie der ältere und der jüngere Chlorit und die Quarzstengel.

Von Höfen mit solchen Chloriten und Quarzen waren in jedem Schliß $\perp f$ etwa 100 vorhanden und davon etwa 30 genauerer Untersuchung zugänglich; stets zeigte sich, daß die Drehung in allen gleichsinnig war; daß dies auch für alle Teile des Gesteins gilt, ist wahrscheinlich, konnte aber nicht festgestellt werden, da beim Schlagen der Handstücke seiner Zeit (1902) noch nicht auf die Orientierung zum anstehenden Gestein geachtet war. Stets war auch die Krümmung der Grenze: Quarz zu älterem Chlorit gleichsinnig mit der der Chlorite und Quarze. Die Krümmung der letzteren ist durchschnittlich viel geringer als die der älteren Chlorite, erreicht in den Magnetitphylliten nur etwa 25° (in den größeren Quarzen der Pyritphyllite 40°), was bei ihrer späteren Entstehung zu erwarten ist.

Denkt man sich den Magnetit frei, ohne Reibung, um f drehbar, sodaß er der Bewegung der beiden ihn berührenden Scherebenen voll folgen könnte, so würde (nach etwa 50 Messungen) eine Drehung um den Winkel α einer Scherung

$$l/d = \pi \frac{\alpha}{180} \text{ im Betrage von 0.4 bis 2.1}$$

entsprechen. In Wirklichkeit konnte aber der Magnetit der Scherung nur sehr wenig, nämlich nur unter großer Reibung im Grundgewebe folgen, es ist also anzunehmen, daß der wirkliche Betrag der Scherung erheblich größer war, vielleicht der 10-fache.

Es wird das bestätigt durch die Größe der Abdrängung des Chlorit und Quarz vom Magnetit in der Richtung t . An denselben

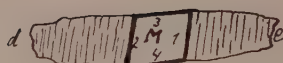


Fig. 1



Fig. 2



Fig. 2a



Fig. 3

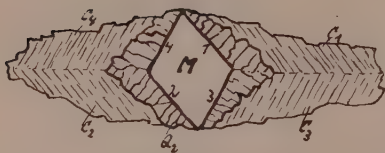


Fig. 4



Fig. 5

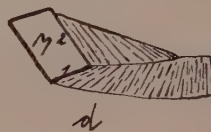


Fig. 6, a-e

50 Höfen wie oben wurde gefunden

$$l/d > 3.6 \text{ bis } 7.8.$$

Dies bedeutet also, in geologische Maße übertragen, einen Wegeunterschied in Richtung t zwischen Sohle und Dach eines Schieferpaketes von etwa 50 m Mächtigkeit von mindestens 180—390 m.

Der so gewonnene Wert von l/d ist, wie zu erwarten, erheblich höher als der aus der stark gehemmten Drehung des Magnetit abgeleitete: da aber die Abdrängung mindestens z. T. im Scherschatten erfolgte, wird auch dieser Wert von l/d nur ein unterer Grenzwert sein.

In den phyllitischen, aber weniger stark metamorphosierten Tonschiefern vom Rammelsberg bei Goslar treten Kügelchen und Linsen von Erz als Porphyroblasten auf. Die Scherung nach der Schieferungsebene in der Richtung t verrät sich hier dadurch, daß die Abdrücke der Erzkörnchen im Grundgewebe in der Richtung t vom Erz abgedrängt sind und zwar offenbar nicht mit gleichmäßiger Geschwindigkeit, sondern intermittierend, da mehrere Abdrücke hintereinander in der Richtung t erkennbar sind. Drehungen sind bei der rundlichen Form der Körnchen natürlich selten direkt festzustellen, sie ergeben sich aber aus einem anderen Umstand. Der Zwischenraum zwischen den Erzkörnern und ihrem äußersten Abdruck ist hier gewöhnlich von parallelfaserigem Chrysotil erfüllt, der aus dem Erzkorn herauswächst⁴⁾. Diese Fasern sind vom Korn aus den Abdrücken nachgewachsen, aber vielfach nicht geradlinig, sondern mit scharfen Knicken, die sämtliche von der Oberfläche des Erzes entspringende Parallelfasern in derselben Entfernung von der Oberfläche, in demselben Maße und in demselben Sinne betroffen haben, also offenbar daher rühren, daß das Erzkorn die an ihm haftenden Fasern beim Drehen mit sich herumriß. Die Drehungen erfolgten aber nicht dauernd in demselben Sinne, sondern bald rechts, bald links herum, was also auf kleine Scherungen entgegengesetzten Sinnes hinweist (sie betragen nur etwa 0.01 bis 0.02 mm).

Damit mag zusammenhängen, daß die Länge der Höfe t in viel weiteren Grenzen schwankt als in den Magnetitphylliten. Aus der Länge l der Höfe in der Richtung t im Verhältnis zum Radius des Erzkorns in der Richtung senkrecht T ergibt sich

$$l/d > 0.3 \text{ bis } 13.4.$$

4) Also nach Art der im Neuen Jahrb. f. Min. usw., (A) B. B. 58 p. 341 beschriebenen.

Hinsichtlich der Länge der Höfe heben sich Scherungen entgegengesetzten Vorzeichens nicht auf, wenn die Entstehung von Hohlräumen in jedem Falle durch schnelles Nachwachsen der Chrysotilfasern verhindert ist. Für Drehungen gilt dies nicht, daher die Fasern in größerer Entfernung vom Erz nicht mehr Knickungen, sondern nur noch mehr oder wenige flache Wellungen zeigen. Aus der Drehung kann man hier natürlich l/d nicht berechnen.

Die einfachsten Verhältnisse für die Messung von Scherungen bietet ein Granatphyllit aus der Gegend der Piora-Alp oberhalb Airolo, der schon 1918 von L. J. KRIGE⁵⁾ beschrieben wurde und von dem ich vor einigen Jahren gute Stücke sammeln konnte. Er enthält in seinem Grundgewebe Porphyroblasten von Granat, die beim Wachsen (sie erreichen etwa 3 mm Durchmesser) Teile des Grundgewebes umschlossen haben. Daß eine Drehung des Granats infolge von Scherung stattgefunden hat, erkennt man in Schnitten senkrecht f daran, daß in diesen Einschlüssen die Scherrichtung t (d. i. zugleich die Spur der Scherebene) eine andere ist als außerhalb und um so mehr gedreht erscheint, je näher der Einschluß dem Keimpunkt des Granats liegt. Eine durch den Mittelpunkt selbst gehende Schicht solcher Einschlüsse erscheint spiralgig aufgerollt, die Tangente an die Spirale im Mittelpunkt (Wendepunkt der Spirale) neigt bei einigen unter ca. 90° , bei anderen bis zu 180° zur Spur der Schieferung außerhalb des Granats. Alle Granaten desselben Schliffes (ihre Zahl pflegt nicht sehr groß zu sein) sind in demselben Sinne gedreht; indessen zeigen sich im übrigen oft Störungen namentlich da, wo mehrere Granaten benachbart sind, sie haben sich dann auch wohl umeinander gewälzt.

Aus den angegebenen Drehungen ergibt sich $l/d = 1.57$ und 3.14. Auch das sind nur Minimalwerte, da die durch Corrosion angezeigte starke Reibung des Granats am Grundgewebe ihn behindert haben wird, der Scherung vollständig zu folgen. Auch als Minimalwerte sind obige Zahlen ebensowenig genau wie die früheren, da das Grundgewebe hier viel weniger homogen ist als in den Magnetitphylliten, namentlich auch die Richtungen T und t und also auch f erheblicheren Schwankungen unterliegen. Endlich muß man auch voraussetzen, daß man auch eine Schieferungsspur verfolgen kann, die gerade durch den Mittelpunkt des Granats geht, ferner noch, daß der Schnitt auch durch den Keimpunkt des Granats geht, sonst ist die gemessene Drehung auch deshalb noch kleiner als die wirkliche.

5) L. J. KRIGE, *Ecol. Geol. Helvetiae*, 14, 512, 1918. Dissert. Zürich, Lausanne 1918.

Endlich ergibt sich noch eine Möglichkeit auch aus der Form der Gemengteile des Grundgewebes den Betrag der Scherung wenigstens zu schätzen, vorausgesetzt, daß sich das Grundgewebe durch große Gleichförmigkeit auszeichnet, wie es bei den Magnetitphylliten der Fall ist.

Die Magnetitphyllite waren ursprünglich wohl Tone, d. h. Gemenge von colloidalem und krystallisiertem Tonerdesilicat (Kaolin) und ebensolchen Tonerdehydraten (Hydrargillit z. T.), Quarz (auch Opal), Eisenhydraten, wenig Titanoxyden, Orthoklas, Plagioklas und auch wohl schon etwas Muscovit. Daraus entstand unter dem Einfluß etwas erhöhter Temperatur, vielleicht auch des erhöhten allseitigen Druckes und mit Hülfe adsorbierter Alkalien und von etwas Bor das jetzt vorliegende Gemenge von Muscovit, Chlorit, Quarz, Magnetit, Rutil, Turmalin u. a.

Es ist anzunehmen, daß das Hauptbildungsprodukt, der Muscovit, ursprünglich schon in feinen Blättchen nach (001) krystallisierte, die in (001) nahezu isodimensional waren und sehr früh mit (001) parallel T geregelt wurden. Wegen der Reibung der T -flächen aufeinander zerrissen sie aber bald oder wurden wenigstens in Richtung t von einander entfernt. Dadurch erhielten sie die Möglichkeit, (unter Aufzehrung des zwischenliegenden Ausgangsmaterials) in Richtung t besonders schnell zu wachsen, und wurden so aus in (001) aequidimensionalen Blättchen zu nach t verlängerten, während sie in Richtung senkrecht (001) besonders dünn blieben, da Nahrungszufuhr und Raumschaffung in dieser Richtung besonders ungünstig waren. Für 327 Blättchen wurde der Durchmesser parallel f und für 261 der Durchmesser parallel t gemessen und als Mittel gefunden:

$$//f = 0.0125 \text{ mm}, //t = 0.025 \text{ mm}.$$

Das Mehr an Zuwachs $//t$ beträgt hier also 0.0125 mm, und es ist angenommen, daß dieser Betrag auf Rechnung der Scherung in Richtung t zu setzen ist. Er gilt für eine Schicht von der mittleren Dicke der Glimmerblättchen senkrecht zu T , d. i. $\perp$ (001); diese ließ sich nur sehr wenig genau messen zu $d = 0.0033$ mm. Es wäre also

$$t/d = \frac{t-f}{d} = \frac{0.0125}{0.0033} = 3.8,$$

ein Wert, der wohl mit noch größerer Ungenauigkeit behaftet ist als die früheren, wenn er sich auch von diesen nicht sehr entfernt.

Aus Vorstehendem ergibt sich jedenfalls mit Sicherheit, daß die mikroskopische Untersuchung auch außeralpiner Phyllite und Tonschiefer für die Größe der Scherung auf Werte führt, die, auf Schieferpakete von geologischen Dimensionen übertragen, selbst geologische Dimensionen annehmen. Will man das tun, so wird man allerdings Bestimmungen an zahlreichen Proben der betreffenden Gesteinsscholle machen und diese auch zum Anstehenden orientieren müssen. Derartige Untersuchungen bieten dann aber den Vorteil, daß man gleichzeitig über die die Metamorphose begleitenden chemischen und mechanischen Vorgänge allerlei erfährt, was man aus dem Profil nicht ablesen kann.

Da die Ermittlungen z. T. auf der Art des Wachstums der Neubildungen beruhen, würde man auch auf die Dauer der Schervorgänge bis zu einem gewissen Grade zurückschließen können, wenn die Wachstumsgeschwindigkeiten bekannt wären. Von den in Frage kommenden Mineralen ist die Wachstumsgeschwindigkeit der meisten ganz unbekannt. Man hat bisher bei den natürlichen Vorkommen kaum nach Anzeigern dafür gesucht, künstliche Neubildungen sind bei Muscovit und Chlorit kaum gelungen, nur für Quarz liegen einige Angaben vor, die allerdings keineswegs mit der Absicht gemacht sind, Werte für seine Wachstumsgeschwindigkeit zu geben. Da die Stengelquarze der Magnetit- und Pyritphyllite *dh*-Quarz (trigonal) sind, kommen nur die in überhitzten wässrigen Lösungen u. a. von DAUBRÉE, SPEZIA und BRUHNS dargestellten Krystalle in Frage. Für die ersteren kann man aus der Größe der erhaltenen Krystalle und ihrer Wachstumsdauer (die im folgenden, ziemlich willkürlich, gleich der Versuchsdauer gesetzt ist) eine Geschwindigkeit von 2.7 und 7.3 mm im Jahr berechnen, bei BRUHNS dagegen, der einen Mineralisator (Fluor) zu Hülfe nahm, kommt man auf 700 mm im Jahr. Die Stengelquarze in den Höfen der Pyritphyllite erreichen etwa 25 mm (aber nur an den großen Pyriten), in den Höfen der Magnetitphyllite dagegen sind sie nur etwa einhundertel so groß, nämlich 0.25 mm. Es würden also für das Wachstum selbst der größten Stengelquarze wenige Jahre, bei Zuhülfenahme von Mineralisatoren (auf solche weist vielleicht das Bor im Turmalin hin) sogar schon wenige Tage genügen; die durchschnittliche Größe der Stengelquarze im Magnetitphyllit könnte ohne Mineralisator schon in etwa einem Monat erreicht werden, dazu käme aber noch ein Zeitraum für das Wachsen der Chlorite, soweit es dem der Quarze vorausging. Da ihre Säulen meist erheblich länger sind als die Stengelquarze, wird ihre Wachstumszeit kaum kürzer als die der Quarze zu veranschlagen sein.

Hinsichtlich der Gesamtdauer der Scherung käme dann noch in Frage, ob sie gleichzeitig in allen Niveaus der fraglichen Gesteinsscholle begann oder nacheinander in verschiedenen Niveaus, also unter Verlegung des Angriffspunktes der Scherkräfte erfolgte, etwa anfangend mit dem tiefsten Niveau entsprechend der fortschreitenden Versenkung und Temperaturerhöhung usw. Bei sukzessiver Scherung würde eine Scholle von 100 m Mächtigkeit, da die obigen Zahlen nur Minimalwerte für die Scherungsdauer einer Lage von $\frac{1}{4}$ mm Dicke sind, schon Zehntausende von Jahren erfordern. Aber es kommen dabei offensichtlich noch so viele andere unbekannte Faktoren ins Spiel — Absenkungsgeschwindigkeit, Temperatursteigerung, Abweichungen der zu Grunde gelegten künstlichen Wachstumsbedingungen von den natürlichen, Homogenität der Scholle, geologische Lagerung, Beschaffenheit der Widerlager usw. —, daß es einstweilen müßig erscheint, Zahlenwerte zu berechnen.

Die über die Wachstumsgeschwindigkeit der Quarze mitgeteilten Zahlen scheinen mir aber doch in einem Punkte ganz lehrreich zu sein, indem sie zeigen, daß die Annahme, wonach die Stengelquarze in ihrem Wachstum gehemmt waren, mit den Zahlen aus den Versuchen von DAUBRÉE u. a. wohl verträglich ist. Die Scherung darf danach für eine Lage von 0.25 mm Dicke nicht mehr als etwa 3 mm im Jahr betragen, d. i. nicht mehr als 12 m im Jahr für eine Scholle von 10 m Dicke. Für Gesteine eines Schüttergebietes an der Erdoberfläche wird wohl kaum jemand geneigt sein, so große Beträge zuzugestehen. Für Schollen in der Tiefe fehlt uns allerdings jede Erfahrung.

Über das latente photographische Bild.

Von

R. Hilsch und R. W. Pohl.

Vorgelegt von R. W. POHL in der Sitzung am 4. Juli 1930.

Unsere heutigen photographischen Platten werden im allgemeinen nur Bruchteile einer Sekunde belichtet. Die so belichtete Platte zeigt dem Auge auch bei verfeinerter Beobachtung genau das gleiche Aussehen wie die unbelichtete. Das eingefangene Bild ist „latent“. Diese Unsichtbarkeit des eingefangenen Bildes steht in einem überraschenden Gegensatz zu der Leichtigkeit, mit der man das Bild hinterher durch den chemischen Vorgang der Entwicklung nachweisen kann. Das latente Bild hat durch seine Unsichtbarkeit in Laienkreisen geradezu ein mystisches Ansehen erhalten. Die Unsichtbarkeit des latenten photographischen Bildes ist jedoch vom physikalischen Standpunkt eine Selbstverständlichkeit. Sie ist nur durch die Abmessungen unserer heutigen photographischen Platte bedingt. Bei zweckmäßigen Versuchsbedingungen ist das latente Bild ohne weiteres optisch durch sein Absorptionsspektrum nachweisbar. Das soll in dieser Mitteilung gezeigt werden.

Die Gelatineschicht einer photographischen Trockenplatte hat eine Dicke von ca. 20μ . Sie enthält im allgemeinen in 1 cm^2 Fläche etwa $1,6\text{ mg Ag Br}$ in Form mikrokristalliner Körner. Bei gleichmäßiger Verteilung würde diese Ag Br-Menge eine kristalline Ag Br-Schicht von etwa $2,5\mu$ Dicke bilden.

Der photographische Elementarprozeß ruft im Ag Br-Gitter lokale Änderungen hervor, die man allgemein als Keime oder Zentren bezeichnet. Die Zahl dieser Zentren stimmt der Größenordnung nach mit der Zahl der absorbierten Lichtquanten überein. Man kennt die Zahl dieser beispielsweise pro cm^2 absorbierten Lichtquanten für die üblichen Belichtungsdauern, sagen wir $1/100$ bis $1/50$ Sekunde. Damit kennt man zugleich die Konzentration der Zentren in der Ag Br-Schicht von $2,5\mu$ Dicke. Der Größenordnung nach entfällt 1 Zentrum auf mindestens 10^7 Ag Br-Moleküle. Die Zentren haben, als Farbstoff betrachtet, ein einfaches Absorptionsspektrum. Es ist eine breite, glockenförmige Bande

mit einem Maximum bei $690\text{ m}\mu$. Jetzt kommt der entscheidende Punkt: in einer Konzentration von $1:10^7$ läßt sich ein Farbstoff bei einer Schichtdicke von $2,5\text{ }\mu$ nicht mehr erkennen. Die Schichtdicken müssen mindestens die Größenordnung 1 mm haben, um den Farbstoff für das Auge erkennbar zu machen. Man denke beispielsweise an eine sehr verdünnte Lösung von Tinte in Wasser. In einer flachen Küvette erscheint die Lösung wasserklar, in der Durchsicht durch ein Absorptionsrohr von einigen Metern Länge sehen wir den Farbstoff ohne Mühe. Nach dieser einfachen Überlegung kann also eine einzelne photographische Platte nie durch das latente Bild gefärbt erscheinen. Man muß vielmehr einige hundert Platten aufeinander legen und in der Durchsicht betrachten. Diesen Versuch haben wir in sinngemäßer Form ausgeführt. Damit kommen wir zu den Beobachtungen, auf die sich auch unsere bisherigen Zahlenangaben stützen.

Wir haben uns Ag Br-Einkristallplatten von einigen mm Dicke aus dem Schmelzfluß hergestellt und beiderseitig sorgfältig poliert. Eine solche Platte von beispielsweise $1,8\text{ mm}$ Dicke haben wir 10 Sekunden lang monochromatisch mit der Wellenlänge $475\text{ m}\mu$ bestrahlt. Diese Wellenlänge durchsetzt praktisch die ganze Schichtdicke von $1800\text{ }\mu$, auf der Hinterseite treten noch einige Prozent ungenutzt heraus. Auf die einzelne Teilschicht, von $2,5\text{ }\mu$ Dicke entfällt also eine Zahl von absorbierten Lichtquanten wie sie bei Totalabsorption in einer photographischen Platte einer Belichtungszeit von $10 \cdot \frac{2,5}{1800} = \frac{1}{70}$ Sekunden entspricht. Wir haben also in unserer dicken Einkristallplatte die gleiche räumliche Zentrenkonzentration wie in einem latenten Bild in der photographischen Platte. Dieser Punkt ist ganz wesentlich. Er unterscheidet unsere Versuche von allen früheren, in denen die räumliche Dichte der Zentren um Zehnerpotenzen höher war als in einem latenten Bild. Die in 10 Sekunden gebildeten Zentren zeigen die oben genannte Absorptionsbande mit dem Maximum bei $690\text{ m}\mu$.

Die Absorptionskonstante steigt bis zu Belichtungszeiten von 15 Sekunden noch linear mit der eingestrahnten Quantenzahl an. Aus der Größe der Absorptionskonstante und der Halbwertsbreite der Bande läßt sich die Zahl der Zentren berechnen¹⁾. Wir haben so für je zwei bis drei absorbierte Lichtquanten ein Verfärbungszentrum gefunden. Die Zahl der Zentren ergibt sich also auch bei unsern Versuchen in der Größenordnung der Zahl der absorbierten

1) ALEXANDER SMAKULA Zs. f. Phys. 59, 603, 1930.

Quanten²⁾. Diese optische Bestimmung der Zentrenzahl ist um einige Zehnerpotenzen empfindlicher als die bisherige Bestimmung durch den chemischen Silbernachweis. Aus diesem Grunde brauchten wir nicht die Zentrenkonzentration des latenten Bildes zu überschreiten.

Wir haben bisher 10 Sekunden als Belichtungszeit unserer dicken Einkristallplatte, $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{100}$ Sekunden als Belichtungszeit der photographischen Platte angegeben und dabei stillschweigend Licht gleicher Intensitäten vorausgesetzt. Diese Voraussetzung war in unsern Versuchen erfüllt. Die Belichtungszeiten $\frac{1}{50}$ — $\frac{1}{100}$ Sekunden sind ebenfalls experimentell gewonnen. Sie gaben für $\lambda = 400 \text{ m}\mu$ gut entwickelbare Bilder auf einer photographischen Platte. Im übrigen kommt es ersichtlicherweise bei beiden Zahlen auf eine Zehnerpotenz mehr oder weniger nicht an. Eine besonders hochempfindliche, d. h. gut entwickelbare³⁾ Platte hätte auch $\frac{1}{1000}$ Sekunden als Belichtungszeit geben können. Dann hätten wir bei dieser 10 mal geringeren Zentrenkonzentration eine 18 mm dicke Einkristallplatte benutzen müssen, um in dieser nach 10 Sekunden Belichtungsdauer das latente Bild sichtbar zu machen (selbstverständlich mit einer noch 18 mm AgBr durchsetzenden Wellenlänge). Wegen dieser und aller weiteren quantitativen Einzelheiten verweisen wir auf eine demnächst erscheinende ausführlichere Mitteilung.

Zusammenfassung. Die Zahl der Zentren oder Keime des latenten photographischen Bildes verhält sich zur Zahl der ursprünglichen AgBr-Moleküle wie etwa $1:10^7$. Infolge dieser geringen, sicher oft wohl noch unterschrittenen Konzentration sind sie in den AgBr-Schichtdicken der Trockenplatte optisch nicht nachweisbar. Dieser optische Nachweis gelingt aber ohne weiteres mit einem ganz durchbelichteten AgBr-Kristall von einigen Millimetern Dicke. In ihm findet man als Absorptionsspektrum des latenten Bildes eine Bande mit dem Maximum bei $690 \text{ m}\mu$.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, Juli 1930.

2) J. EGGERT und W. NODDACK, Zs. f. Phys. 58, 861, 1929.

3) Eine AgBr-Einkristallplatte ist chemisch schlecht entwickelbar. Es fehlen die Zusatzbedingungen, die den Entwickler an jedem einzelnen Keim angreifen lassen.

Obersilurische Faunen aus den spanischen Pyrenäen.

Von

Hans Rudolf von Gaertner-Berlin.

Vorgelegt von H. STILLE in der Sitzung am 21. Juni 1930.

Die im folgenden beschriebene Fauna wurde mir von Herrn H. SCHMIDT-Göttingen übergeben. Er wird selbst über die Stellung der Vorkommen berichten und die Örtlichkeiten genau beschreiben. Für die Bestimmung der Fossilien konnten Dank des Entgegenkommens Herrn Geh.-Rat DEECKES Sammlung und Bibliothek des Geologischen Instituts Freiburg benutzt werden. Die in Betracht kommenden Fundpunkte liegen in der Gegend von Sort (Provinz Lerida). Zwei der Fundpunkte, Montardit und Rialp, lieferten die Fossilien in einem grauen, gelb anwitternden Schiefer. Die Kalkschalen waren immer aufgelöst. Demgemäß lagen nur Abdrücke und meist nicht vollständige Steinkerne der Fossilien vor. Durch die Schieferung, die eine deutliche Gleitbrettschieferung ist, wurden die Versteinerungen meist stark verzerrt. Doch fehlten körperlich erhaltene, wenig verzerrte Stücke nicht ganz, wenn das Fossil nur häufig genug war. Der dritte Fundpunkt, Lesuy, bietet einen grauen, tonreichen Kalk, in dem die Fossilien schlecht erhalten sind. Das gesamte Material liegt im Geologischen Institut der Universität Göttingen.

Von **Lesuy** stammen: *Phacopidella* sp. *Chelonicurus* sp. *Orbiculoides* sp. *Cardiola interrupta* Sow. Von dieser Fauna kann man nur sagen, daß sie sicher Obersilurisch ist.

Von **Montardit** kommen: *Ceratoccephala minuta* Barr. *Enerimurus rialpensis* n. sp., *Phacops fecundus minor* v. G., *Phacopidella grimburgi* FRECH. *Ambocoelia praecox* KOZL., *Merista* sp.

Von **Rialp**. *Enerimurus rialpensis* n. sp. *Merista* sp. *Cardiola interrupta* Sow. *Dualina* sp.

Bei beiden Fundpunkten handelt es sich um sicheres Obersilur. *Enerimurus rialpensis*, *Phacops fecundus minor* und *Phacopidella grimburgi* kenne ich aus dem Kalk der Karnischen Alpen, der jüngstes Wenlock bis oberes Tarannon umfaßt. Mit ihm dürften

die pyrenäischen Funde altersgleich sein. Auf einen jüngeren Horizont läßt besonders *Ambocoelia praecox* schließen, die aus dem jüngstem Ludlow Podoliens beschrieben wurde. Das Genus galt bis vor kurzem als rein devonisch-karbonisch. Auch *Ceratocephala minuta* scheint in Böhmen auf das höhere Ludlow beschränkt zu sein. Bedenkt man ferner, daß der *Otarion* sp. nahe Verwandte im Lower Helderberg hat, so dürfte ein hoher Horizont im Kokkalk am meisten Wahrscheinlichkeit für sich zu haben.

Aus der Fauna kommt man demnach zu dem Schluß, daß die Funde von Montardit an die Grenze Wenlock-Ludlow gehören.

Faunenbeschreibung.

Trilobitae.

Ceratocephala WARDER 1838.

Subgenus: *Leonaspis* RUD. u. EMMA RICHTER 1917.

Subgenotyp: *Leonaspis leonhardi* BARRANDE 1846.

Ceratocephala (Leonaspis) minuta BARR.

1846 *Odontopleura minuta* BARRANDE S. 59.

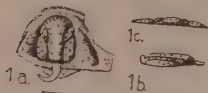
1847 *Odontopleura minuta* CORDA S. 102.

1852 *Acidaspis minuta* BARRANDE S. 729 T. 37 F. 18—22.

cf. ? 1914 *Acidaspis* cf. *minuta* WEDEKIND S. 79.

1930 *Ceratocephala (Leonaspis)* cf. *minuta* VON GAERTNER.

Abb. 1.



Ceratocephala minuta BARR. Wenlock von Montardit
(Mt. 34).

a. Aufsicht des Kopfmittelschildes. — b. Seitenansicht.
— c. Vorderansicht. — Vergrößerung 5fach.

Es liegen mir 2 Kopfmittelschilder dieser Art vor. Beide sind erheblich kleiner als die Abbildungen BARRANDES ($\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{6}$). Die Übereinstimmung in der Form ist im allgemeinen ganz vorzüglich. Ich hebe als besonders bezeichnend die Größe des hinteren Glatzenlappens, die Lage des Auges, die Form des Glatzenmittelteiles, des Nackenringes und den Verlauf der Furchen hervor. Ein kleiner Unterschied läßt sich an beiden Exemplaren in der relativ größeren Ausdehnung der „inneren Dreiecke“ der festen Wangen erkennen, auf denen je zwei Reihen von Knötchen festgestellt wurden. Bei dem kleinsten Exemplar ist der Nackenring mit einem langen Stachel verziert. Beides sind wohl Jugenderscheinungen.

Vorkommen: Die Art kommt meines Wissens im höheren Ludlow Böhmens vor. Ganz sicher gestellt scheint das Vorkommen nicht zu sein.

Eine cf. Form fand sich im höchsten Ludlow der Karnischen Alpen. Fraglich scheint die Zugehörigkeit der Form aus den oberen Steinhornschichten des Kellerwaldes. Pyrenäen, Montardit, Wenlock.

Encrinurus WARDER 1846.

Genotyp: *Encrinurus punctatus* BRÜNNICH 1781.

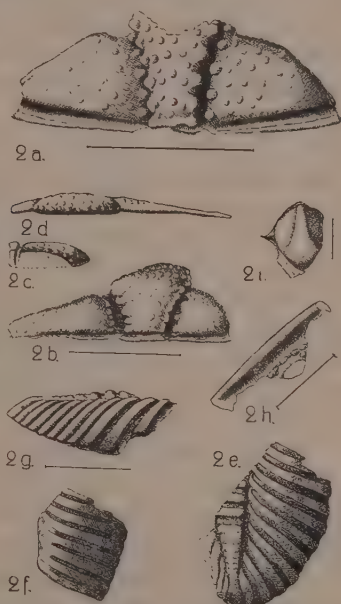
Encrinurus rialpensis n. sp.

1930 *Encrinurus* aff. *plöckensis* VON GAERTNER.

Abb. 2.

Encrinurus rialpensis n. sp. Wenlock.

a. Aufsicht des Kopfschildes, Montardit (Mt. 2 +). — b. Abdruck eines Kopfschildes, Aufsicht. Rialp (R. K. 3). — c. Seitenansicht zu b. — d. Vorderansicht zu b. — e. Schwanzschild. Montardit (Mt. 5 +) Steinkern. Aufsicht. — f. Aufsicht des Abdruckes zu e (Mt. 5 —). — g. Seitenansicht zu e. — h. Freie Wange. Montardit (Mt. 14) Aufsicht. — i. Hypstom. Rialp (Rp. 2 +) Aufsicht. Vergrößerung 2 fach.



Es liegen mir 27 Stück dieses Trilobiten vor. Es handelt sich um Kopfmittelschilder, freie Wangen und Schwänze. Zum Holotyp bestimme ich das gut erhaltene Kopfschild aus den Karnischen Alpen.

Das Kopfschild ist halbkreisförmig und nach allen Seiten gut gewölbt, es ähnelt einer Viertelskugel. Die Naht schneidet vorn ein Stück von der Glatze weg, läuft durch den warzenförmigen Augenhügel und erreicht den Hinterrand kurz vor den Wangenecken. — Die Glatze ist keulenförmig angeschwollen und hängt vorn etwas über. Sie wird von sehr tiefen, nach vorn deutlich auseinanderstrebenden Rückenfurchen begrenzt, gegen die Glatze wie feste Wangen fast senkrecht abbrechen. An den Seiten der

Glatze sind auf dem Steinkern 5—6 deutliche Einschnürungen zu sehen. Die hinterste ist am tiefsten; nach vorn werden sie allmählich schwächer. Auf der Schale gleichen diese Einschnürungen mehr Zwischenräumen besonders großer Randwarzen. Die selten erhaltene Nackenfurche ist schmaler als der Nackenring. Die Glatze ist mit großen, dicht stehenden Warzen bedeckt, die ungefähr 7 Reihen zu je 4—6 Tuberkeln bilden. Sie sind meist (auf dem Steinkern stets) größer als auf den Wangen. Die Wangen sind rings von einem Randsaum und Randwulst umgeben. Letzterer ist noch unter der Glatze sichtbar. Der Randsaum ist immer etwas breiter als der Wulst. Er nimmt gegen die gerundeten Ecken an Breite zu. Der Abfall der Wangen ist am Hinterrand neben den Rückenfurchen steil und wird gegen das Wangeneck zu sanfter. Nach vorn ist die Zunahme der Steilheit des Wangenabfalls merklich. Die festen Wangen sind mit groben Warzen bedeckt. Das meist kaum kenntliche Auge liegt auf einem kleinen Stiel sehr weit vorn in der Höhe der 6. Einschnürung. Der Augenhügel wird von einem sehr wenig deutlichen Ring umgeben und liegt halb auf der festen, halb auf der freien Wange.

Die freien Wangen sind sehr klein und bestehen fast nur aus dem vordersten Teil der Glatze, dem Randsaum und dem Randwulst. Nur in der Nähe des Auges wird ein kleines Dreieck der eigentlichen, warzenbedeckten Wange von der Naht abgeschnitten.

Vom Fundpunkt Rialp liegt mir ein Hypostom vor, das man auf einen *Encrinurus* beziehen muß. Es ist nicht vollständig erhalten und etwas verdrückt. — Der Vorderrand bildet einen nach hinten offenen, ziemlich scharfen Bogen und schmiegt sich dem Randwulst eng an. Seiten- und Hinterränder sind nicht erhalten. Über das ganze Schild zieht sich ein wohlgerundeter Rücken, der sich auch über die hintere Plattform fortsetzt. Nach vorn springt er ein klein wenig vor. Am meisten ähnelt das Hypostom dem von *Encrinurus seebachi* FR. SCHMIDT (1881 T. 16 F. 23), ist aber noch beträchtlich breiter als dieses.

Die Schwänze sind wenig kennzeichnend und durchweg schlecht erhalten. Ich habe keine sicheren Unterschiede von *Encrinurus* (*Cromus*) *nowaki* FRECH (1887 und VON GAERTNER 1930) finden können. Sie sind ganzrandig, haben 10—11 flache Rippen, zwischen denen sehr schmale Furchen freibleiben. Die Wölbung scheint etwas geringer zu sein als es bei *E. nowaki* FRECH und *E. beaumonti* BARRANDE der Fall ist.

Beziehungen: Das Kopfschild ähnelt auf den ersten Blick

dem *Enerinurus plöckensis* v. G. Unterschiede liegen in der gleichen Höhe von Wange und Glatze, der Lage der Augen weit vorn, und den groben Warzen. Das Schwanzschild ist völlig anders gebaut. Man könnte wohl noch an *Encrinurus* (*Cromus*) *bohemicus* BARRANDE denken (1852 T. 43, F. 15—17, 1872 T. 9, F. 27—31), der in der Art und der Anordnung der Warzen recht ähnlich ist. Neben dem gar nicht vergleichbaren Schwanzschild liegen die Hauptmerkmale in den stärkeren Einschnürungen der böhmischen Form und dem völlig anderen Verlauf der Naht. *Encrinurus punctatus* BRÜNNICH unterscheidet sich vor allem durch die Lage des Auges.

Die Schwänze sind von *Encrinurus nowaki* FRECH nicht zu unterscheiden. Da sie aber immer mit den gleichen Köpfen zusammen vorkommen, dürften Kopf und Schwänze wohl zusammengehören. Ich möchte aber die Möglichkeit einer Trennung nicht ganz ausschließen.

Vorkommen: Selten im Wenlock (Kokkalk) der Karnischen Alpen. Häufig im Wenlock der Pyrenäen bei Rialp, seltener bei Montardit.

Phacops EMMRICH 1839

Genotyp: *Phacops latifrons* BRONN.

Subgenus: *Phacops*.

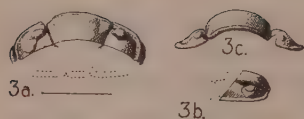
Phacops (*Phacops*) *fecundus* BARR. var. *minor* v. G.

Var. 1852 *Phacops fecundus* BARRANDE S. 575 T. 21 F. 1—9.

1930 *Phacos* (*Phacops*) *fecundus* var. *minor* VON GAERTNER.

Mir liegen 11 Köpfe dieser „Variation“ (vgl. meine Bemerkungen 1930) von *Phacops fecundus* vor. Sie stimmen in der Lage der Naht und des Auges, sowie allen wesentlichen Merkmalen mit den karnischen Exemplaren überein. Der gegebenen Beschreibung wäre noch hinzuzufügen, daß die Zahl der Augenlinsen meist 16—17 beträgt. An einem Stück ließen sich 24 zählen. Die Linsen sind in Reihen zu dreien angeordnet. Ein kleiner geschwungener Augendeckel ist vorhanden. Die Unterschiede zwischen jungen und ausgewachsenen Exemplaren ließen sich wieder feststellen.

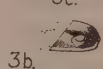
In dem Erhaltungszustand der Fauna findet die merkwürdige Eigenschaft eine Erklärung, daß bei fast allen Stücken ein Teil des Umschlages in der Aufsicht sichtbar wird. Bei der Zusammensetzung der Exemplare wurde der heraufgezogene Teil des Umschlages mit der Glatze mehr oder weniger in eine Ebene gepreßt. Bei nicht zusammengedrückten Exemplaren ist immer nur der Saum und die Saumleiste sichtbar.



3a.



3c.



3b.



3d.



3e.

Abb. 3. *Phacops fecundus* var. *minor* (BARR.)
v. G. Wenlock von Montardit.

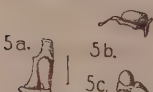
a. Kopfschild in der Aufsicht (Mt. 10). — b. Seitenansicht zu a. — c. Vorderansicht zu a. — d. Kopfschild in der Aufsicht (Mt. 12). — e. Abdruck eines Kopfschildes, Aufsicht (Mt. 22). Vergrößerung 2 fach.



4 a.



4b.



5a.



5b.



5c.



5d.

Abb. 4. *Phacopidella grimburgi* FRECH. Wenlock von Montardit.

a. Aufsicht eines Kopfschildes (Mt. 14), Vergrößerung 2 fach. — b. Auge von a. Vergrößerung 4 fach.

Abb. 5. *Otarion* sp. Wenlock von Montardit.

a. Aufsicht eines Kopfschildes (Mt. 26 +). — b. Seitenansicht zu a. — c. Vorderansicht zu a. — d. Aufsicht eines Kopfschildes (Mt. 32). Vergrößerung 2 fach.

Mit Vorbehalt stelle ich 11 z. T. sehr kleine Schwänze zu dieser Art. Sie lassen sich gut mit den karnischen Schwänzen vergleichen. Ich möchte aber bemerken, daß an keinem Stück der kurze Spindelfortsatz zu erkennen war.

Vorkommen: Karnische Alpen: Wenlok, Kokkalk. Pyrenäen, Montardit, Wenlock.

Phacopidella REED 1905.

Genotyp: *Phacopidella glockeri* BARRANDE 1852.

Phacopidella grimburgi FRECH.

1887 *Phacops Grimburgi* FRECH S. 374 T. 29 F. 10, 10a.

1894 *Phacops Grimburgi* FRECH S. 78.

1929 *Phacops Grimburgi* HERITSCH S. 89 F. 868.

1930 *Phacopidella grimburgi* VON GAERTNER.

Es liegen mir zwei unvollständige Kopfschilder vor, welche auf diese Art zu beziehen sind. Sie zeigen in allen wesentlichen Punkten gute Übereinstimmungen mit den karnischen Stücken. Die Zahl der Augenlinsen konnte in einem Fall mit 16 ermittelt werden. Der Umschlag ist bei keinem Exemplar erhalten.

Zugehörige Schwänze wurden nicht gefunden.

Vorkommen: Karnische Alpen, Wenlok, Kokkalk. Pyrenäen, Montardit, Wenlock.

Phacopidella sp.

Mir liegen einige in Kalk schlecht erhaltene Bruchstücke von Schwanzschildern vor. Sie lassen sich mit der großen Anzahl

(7—8) ihrer Rippen auf den Flanken und nach ihrer allgemeinen Form am ehesten auf *Phacopidella* REED beziehen. Das Bruchstück eines Kopfschildes vom gleichen Fundort scheint diese Auffassung zu bestätigen. Man könnte an *Phacopidella volborthi* BARRANDE (1852 S. 524 T. 23 F. 1016) denken.

Vorkommen: Pyrenäen, Lesuy.

Otarion ZENKER 1833.

Genotyp: *Otarion diffractum* ZENKER 1833 = *Cyphaspis burmeisteri*
BARRANDE 1846.

Otarion sp.

Es liegen mir 7 mehr oder weniger vollständig erhaltene Kopfmittelstücke vor.

Die Naht beginnt etwa um ein Drittel der Glatzenlänge vom vorderen Glatzeneck entfernt am Vorderrand und geht, so lange sie auf dem Randsaum läuft, scharf nach außen. Sie biegt bald nach innen um und nähert sich in sanft geschwungenem Verlauf immer mehr der Glatze. Von ihrer Mitte ab entfernt sie sich aber wieder nach außen und wird schließlich dem Hinterrand fast parallel.

Der Saum am Vorderrand ist schmal (auf dem Steinkern mäßig breit) und wird von einem runden Wulst begleitet, der auf dem Steinkern durch eine schmale, meist nicht erhaltene Leiste ersetzt wird. Am Hinterrand ist der Saum breiter und besser von den festen Wangen getrennt. Er verschmälert sich etwas gegen die Glatze. Der Randwulst nimmt gleichfalls nach außen rasch an Breite zu. — Die Glatze ist halbkugelig und sitzt wie ein Knopf auf den festen Wangen. An den Seiten wird sie von mitteltiefen Rückenfurchen begleitet, die vorn zusammenlaufen. Die allein vorhandenen hinteren Seitenfurchen setzten sehr weit hinten an und münden rasch in die Nackenfurche. So wird nur ein winziger Seitenlappen abgetrennt, der in der Aufsicht kaum sichtbar ist. — Der Nackenring ist wie die Nackenfurche sehr schmal. Diese beiden sind selten klar erhalten. — Die festen Wangen, die sich vor der Glatze zu einem Feld von etwas größerer Länge als ein Drittel der Glatzenbreite vereinigen, fallen nach vorn mäßig ab und erreichen ihren höchsten Punkt kurz vor dem Hinterrand, zu dem sie steil abbrechen. — Die Schale ist auf dem Abdruck und Steinkern völlig glatt.

Beziehungen: Unsere Form ähnelt im Bau der Glatze und des Hinterrandes am meisten *Otarion humillima* BARRANDE (1852

S. 492 T. 18 F. 57. 58). Nach der Beschreibung und der Abbildung ist aber der Verlauf der Naht völlig anders und das Glatzenfeld bedeutend breiter. Auch die Wölbung scheint geringer. Dies alles stimmt besser bei *Otarion halli* BARRANDE (1852 S. 483 T. 18 F. 35—38). Hier ist aber die Glatze größer und die Seitenlappen ausgesprochener. Sehr ähnlich ist auch *Otarion minuscula* HALL (1888 S. 110 T. 24 F. 7—12, T. 20, F. 17). Hier scheint aber kein Randwulst vorhanden zu sein. Die Naht scheint gegen das Auge hin auszubiegen. Völlige Klarheit geben darüber weder der Text noch die Abbildungen. Auch ist der Nackenring mit einem Knötchen verziert, das ich an meinen Stücken nicht finden konnte.

Vorkommen: Pyrenäen, Montardit, Wenlock. (*O. humillima* und *halli* wurden aus dem e von Böhmen beschrieben, *O. minuscula* aus dem Upper Helderberg von New-York.)

Brachiopoda.

Merista SUESS 1851.

Genotyp: *Merista herculea* BARRANDE 1847.

Merista sp.



Abb. 6. *Merista* sp. Wenlock von Montardit.

a. Steinkern einer Dorsalschale, Aufsicht (Mt. 49). — b. Steinkern einer Ventralschale mit Abdruck des Schuhheber (Mt. 58). — c. Seitensicht zu b. — Vergrößerung 2 fach.

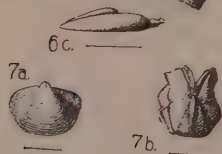


Abb. 7. *Ambocoelia praecox* Kozl. Wenlock von Montardit.

a. Abdruck einer Dorsalschale (Mt. 52). — b. Steinkern der Ventralschale mit verstellter Area (Mt.). — Vergrößerung 2 fach.

Es liegen mir 5 Ventral- und eine Dorsalschale vor. Leider ist nur ein sehr unvollständiger Abdruck der Ventralschale erhalten, so daß eine Bestimmung der Form vorläufig nicht möglich ist, da der Innenbau der meisten Meristen fast ganz unbekannt ist. Sicher ist die Form nicht ident mit *Merista passer* BARRANDE, deren Innenbau 1929 von KOZŁOWSKI beschrieben wurde, und *Merista hecate* BARRANDE (VON GAERTNER 1930).

Die fast kreisrunde Dorsalschale ist wenig gewölbt. Die Schloßplatte bildet ein langes flaches Dreieck am Wirbel. Zwei deutliche Zahngruben reichen bis ganz zum Wirbel, vereinigen sich aber nicht. Unmittelbar an sie schließen sich kräftige Cruralplatten, die einen Winkel von 60—80° mit der Schloßplatte bilden. Über

$\frac{3}{5}$ der Schale läuft ein deutliches Septum, daß sich in seinem hintersten Abschnitt plötzlich verschmälert. Ein Septalium ist wahrscheinlich vorhanden. Eine Aushöhlung zwischen den beiden Zahngruben läßt darauf schließen. Die Ventralschale hat gleichfalls runden Umriß, ist aber stark gewölbt. Außen ist sie fast glatt, nur schwache konzentrische Anwachsstreifen lassen sich erkennen. Ein Stück wies im Steinkern eine Art „Kragenbildung“ auf. Wie weit sie auf Verdrückung beruht, läßt sich nicht feststellen. Ganz vorn in dem ziemlich weit vorspringenden Wirbel vereinigen sich die Zahnstützen mit dem Schuhheber, wie es KOZŁOWSKI (1929) beschrieben hat. Weiter nach hinten trennen sie sich vom Schuhheber ab und gehen frei in die Luft aus. Zwei recht kräftige runde Schloßzähne liegen etwas vom Rande entfernt. Ungefähr in der Mitte des Steinkerns drückt sich der Schuhheber mit einer dreieckigen tiefen Grube ein, deren stumpfes Ende vom Wirbel weg zeigt. An der Spitze des Dreiecks fanden sich an einem besonders gut erhaltenen Stück drei Riefen vor. Nach hinten laufen von der Grube aus zwei Rillen (auf dem Steinkern) fast bis zum Hinterrand. Vor der Spitze des Dreiecks ist bei dem best erhaltenem Stück die Furche des Schuhhebers sehr kompliziert gebaut. Ich vermute die Enden der Zahnstützen und die Muskeleindrücke hier.

Vorkommen: Pyrenäen, Rialp, Montardit, Wenlock. Die Gattung *Merista* beginnt nach HALL im Wenlock; mir lagen Exemplare aus dem Llandovery der Karnischen Alpen vor.

Spiriferidae.

Ambocoelia HALL 1860.

Genotyp: *Ambocoelia umbonata* CONRAD 1842.

Ambocoelia praecox KOZŁ.

1929 *Ambocoelia praecox* KOZŁOWSKI S. 199 Abb. 66, 67 T. 6 F. 33—37.

Mir liegen je 4 Dorsal- und Ventralschalen dieser Art vor.

Die Ventralschalen sind stark verquetscht. Meist liegt die sehr große Area abgeknickt als Platte vor dem Wirbel. Ein offenes, goßes Delthyrium ist deutlich zu erkennen. Es wird an seinem Rande durch gerade Deltidialplatten begrenzt. Zwei gut entwickelte, kurze Zähne gehen bis zum Wirbel hinauf. Vom Wirbel senkt sich ein schwacher wenig deutlicher Sinus herab.

Die Dorsalschale ist schwach gewölbt. Man erkennt eine kleine Area, Zahngruben und gerade Cruralplatten. Alle drei sind sie auf einer Erhöhung angebracht, wie sie Abb. 67 von KOZŁOWSKI zeigt.

Überhaupt ist die Übereinstimmung mit der Beschreibung und den Abbildungen von KOZŁOWSKI vorzüglich. Die spanischen Exemplare sind aber durchweg zwei- bis dreimal größer. Vielleicht ist die Wölbung der Dorsalschale auch größer als bei den podolischen Formen. Sicherheit konnte darüber an den verdrückten Stücken nicht erlangt werden.

Vorkommen: Oberludlow von Podolien. Pyrenäen, Montardit, Wenlock. Unser Vorkommen ist somit das früheste dieser Gattung.

Schriftenverzeichnis.

- BARRANDE, J., 1846 Notice préliminaire sur le système silurien et les trilobites de Bohême. — Leipsic.
 1852 Système silurien du centre de Bohême. 1 Trilobites. Prague.
 1872 Syst. Sil. Supplément au Vol. 1.
 1879 Syst. Sil. 5. Ordre des Brachiopodes.
 CORDA & HAWLE, 1847 Prodrom einer Monographie der böhmischen Trilobiten. — Abhdl. d. K. Böhm. Gess. d. Wiss. 5. — Prag.
 FRECH, F., 1887 Über das Devon der Ostalpen nebst Bemerkungen über das Silur und einem paläontologischen Anhang. — Z. d. deutsch. geol. Gess. 39. — Berlin.
 GAERTNER, H. R. VON, 1930 Silurische und unterdevonische Trilobiten und Brachiopoden aus den Karnischen Alpen. — Jhb. d. preuß. geol. Landesanst. f. 1930 (im Druck). — Berlin.
 HALL, I., 1888 Natural history of New-York. 6, Palaeontology 7. Trilobites and other Crustacea of the Oriskany etc. Albany.
 HERITSCH, F., 1929 Faunen aus dem Silur der Ostalpen. — Abh. d. Geol. Bundesan. 23, 2. — Wien.
 KOZŁOWSKI, R., 1929 Les Brachiopodes Gotlandiennes de la Podolie Polonaise. — Palaeontologia Polonica 1. — Warszawa.
 REED, F. R. COWPER, 1905 The classification of the Phacopidae. — Geol. Mag. 52. — London.
 RICHTER, RUD. & EMMA, 1917 Über die Einteilung der Familie *Acidaspidae* und über einige ihrer devonischen Vertreter. — Centralbl. f. Min. etc. f. 1917.
 1923 Über *Phacopidella* REED. — Senckenbergiana 5. — Frankfurt a. M.
 SCHMIDT, FR., 1881 Revision der ostbaltischen silurischen Trilobiten 1. Die Familie der Encrinuriden etc. — Mém. de l'Acad. imp. des Sc. de St. Pétersbourg. 7, 30. — Petersburg.
 WEDEKIND, F., 1914 Paläontologische Beiträge zur Geologie des Kellerwaldes. — Abh. d. Preuß. geol. Landesanst. 69. — Berlin.

Über die manganige Säure.

Von

Wilhelm Biltz.

Nach Versuchen von OTTO RAHLFS.

Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1930.

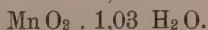
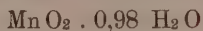
In Extremfällen ist es leicht, zwischen „sauerem“ und „basischem“ Oxyden an dem Verhalten ihrer Verbindungen mit Wasser zu unterscheiden. Viele Oxyde besitzen aber weniger ausgeprägte Eigenschaften, und bei diesen war es bis vor kurzem bezweifelt worden, ob überhaupt die zur Kennzeichnung ihres Verhaltens heranzuziehenden Hydrate chemische Verbindungen seien oder nicht, vielmehr kolloidale Gemische, womit also ihre weitere Charakterisierung als Säuren oder Basen um so unsicherer wurde. Die Schwierigkeit, diese amorphen Hydrate zu kennzeichnen, lag in ihrem unterschiedlichen Verhalten beim Entwässern. Entzieht man den Hydraten das Wasser in Dampfform, so entstehen Grenzflächen zwischen dem in den Gelkapillaren stehenden flüssigen Wasser und der Gasphase und das Erscheinungsbild wird ganz überwiegend durch die Kapillarkräfte bestimmt, wonach also der auf diesem Wege abgegebene Teil des Wassers nicht chemisch gebunden ist (VAN BEMMELEN, ZSIGMONDY). Zu einem weiteren Ergebnisse kommt man aber, wenn man das Wasser durch Lösungsmittel entfernt; hier kann sich keine freie Oberfläche zwischen dem Wasser der Kapillaren und dem fremden Medium ausbilden, das physikalisch haftende Wasser wird, ohne daß sich dabei Kapillarercheinungen geltend machen können, fortgelöst, und es hinterbleibt das der Substanz der Kapillarwandungen, also dem gelbildenden Stoffe eigentümliche Wasser, und dieses erweist sich nach dem Verhältnis seiner Menge zu der des Anhydrids und nach seinem Verhalten als chemisch gebunden¹⁾.

1) Zu demselben Resultate ist man neuerdings auch auf dem ersten Wege gelangt (HÜTTIG, THIESSEN), nachdem man gelernt hatte, bei der Entwässerung gegen die Gasphase die physikalischen von den chemischen Erscheinungen zu trennen.

Als Extraktionsmittel benützte WILLSTÄTTER Aceton; vom Verfasser ist verflüssigtes Ammoniak als Trockenmittel benutzt worden²⁾. Man hat dabei den Vorteil, daß die Wasserentziehung bei sehr niedriger Temperatur, also ohne anderweitige Veränderung des Stoffes erfolgen kann und daß man den Überschuß an Trockenmittel durch Wegdunsten leicht zu entfernen vermag.

Das in amorphen Massen als natürlicher Braunstein vorkommende Mangandioxyd zeichnet sich durch seinen Gehalt an Fremdstoffen aus. Die Analyse ergibt die Anwesenheit nicht nur von stark basischen Oxyden, sondern auch von zahlreichen Oxyden der Schwermetalle, wie Blei, Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel und Zink. Das schien bei der gelartigen Beschaffenheit des Materials, die eine starke Adsorptionswirkung verbürgt, begreiflich und VAN BEMMELEN hat daher dem Adsorptionsvermögen des Braunsteins eine besondere Untersuchung gewidmet. Andererseits konnte man auf präparativem Wege Doppeloxyde mehr oder minder bestimmter Zusammensetzung — meist mit einem starken Überschuß an MnO_2 — gewinnen, die man als „Manganite“ ansprach. A. GORGEU³⁾ schloß u. a. aus der Festigkeit, mit der insbesondere Alkali- und Erdalkalioxyde von Mangandioxydhydrat festgehalten werden, auf den saueren Charakter dieses Stoffes und nannte ihn „acide manganéux“. Aber es war bisher nicht möglich gewesen, diese manganige Säure als solche zu isolieren, geschweige denn, daß man durch ihre unmittelbare Neutralisation bestimmte einfache Salze hätte erhalten können.

Als wir nun ein wasserhaltiges Präparat eines Mangandioxyds, dessen Sauerstoffgehalt der Formel MnO_2 entsprach, bei der Temperatur des Kohlensäureschnees dem Ammoniak-Extraktionsverfahren unterwarfen und das überschüssig anhaftende und gebundene Ammoniak im Tensiendiometer bis auf den Rest entfernten, der bei Raumtemperatur noch gebunden bleibt, erhielten wir Präparate, in denen das Molekularverhältnis von Mangandioxyd zu Wasser 1 : 1 betrug:



Hiernach liegt also ein Mangandioxyd-Monohydrat vor.

Der Ammoniakgehalt derartiger Präparate hängt von den Zu-

2) W. BILTZ, Z. f. Elektrochem. **33**, 491 (1927), W. BILTZ und E. RAHLFS, Z. f. anorg. u. allg. Chemie **172**, 273 (1928); W. BILTZ und G. A. LEHRER, Z. f. anorg. u. allgem. Chemie **172**, 292 (1928).

3) Ann. chim. phys. (3) **66**, 153 (1862); C. R. **110**, 1134 (1890).

fälligkeiten des verwendeten Vakuums und der Zimmertemperatur ab: er betrug im ersten Falle 0,64 Mole NH_3 , im zweiten 0,59 Mole NH_3 . Dagegen konnte man durch einen systematischen Abbau der frisch extrahierten, also Ammoniak noch im Überschusse enthaltenden Präparate leicht entscheiden, ob Ammoniak von dem Monohydrat durch Adsorption oder chemisch gebunden wird, wieviel gebunden wird und wie fest es gebunden wird. Hierdurch wurde die zu Anfang aufgeworfene Frage nach der basischen oder saueren Natur des Hydrates beantwortet.

Die Figur 1 gibt in Abhängigkeit vom NH_3 -Gehalt des Bodenkörpers die Ammoniakdrucke wieder, die man im isothermen Abbau bei $-78,5^\circ$ in zwei Versuchsreihen beobachtete. Solange zunächst noch flüssiges Ammoniak im Überschusse vorhanden war, trat der entsprechende Druck von etwas mehr als 40 mm auf. Der weitere Abbau zeigte einen unscharfen Abfall bei 2 Mol NH_3 und einen scharfen bei 1 Mol NH_3 . Da während dieses Abbaues Wasser nicht entfernt wurde, betrug der

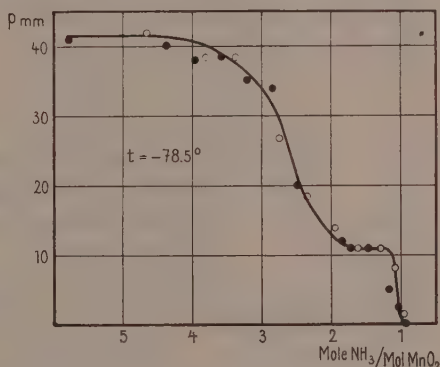


Fig. 1.

Wassergehalt also in allen Fällen ebenso viel, wie er sich hinterher durch die bereits genannten Schlußanalysen ergeben hatte. Hiernach wird durch den Endpunkt der Kurve der Stoff $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$ und durch die Krümmung $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$ angezeigt. Man ist berechtigt, den ersten Stoff als saueres Ammoniummanganit, NH_4HMnO_3 , und den zweiten Stoff als neutrales Ammoniummanganit, $(\text{NH}_4)_2\text{MnO}_3$, und das Hydrat als manganige Säure, H_2MnO_3 , zu beschreiben. Bei dieser Auffassung wird auch verständlich, daß die Existenzgrenze des neutralen Ammoniummanganits unscharf ist; denn die manganige Säure ist gewiß eine sehr schwache Säure und somit ihr neutrales Salz an sich und im Vergleich zu dem saueren äußerst labil.

Die Präparate sehen dunkelrotbraun, tief mahagonifarben aus.

Während das, eine höchst vorsichtige Isolierung der leicht zersetzlichen Hydrate gestattende Ammoniak-Extraktionsverfahren zum Ziele führte, glückte es durch Wasserabbau eines Braunsteinschlammes gegen die Gasphase nicht, eine Diskontinuität mit der-

selben Sicherheit zu fassen. Die Versuche wurden so ausgeführt, daß man den Wassergehalt der Bodenkörper bestimmte, deren Dampfdruck bei steigender Temperatur jeweils 10 mm erreichte. Die Konzentrations/Temperatur-Kurve Figur 2 gestattet schwerlich eine verbindliche Aussage, steht aber

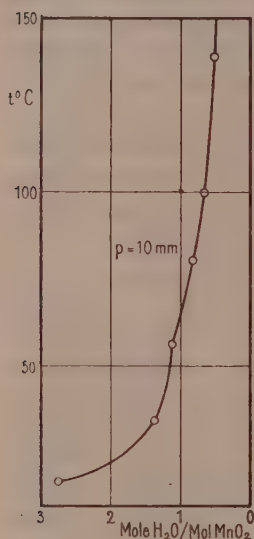


Fig. 2.

keineswegs im Widerspruch zu unserer Auffassung. Die hier benötigte Temperatur ist offenbar schon zu hoch, als daß eine Zersetzung der manganigen Säure ganz verhindert werden könnte. Doch bestand diese, wie man sich besonders überzeugte, nicht in einer Abgabe von Sauerstoff.

Wir haben es bisher als zulässig betrachtet⁴⁾, die Ammoniakderivate der Kieselhydrate und der Tonerdehydrate, beispielweise $6 \text{ SiO}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \cdot 4 \text{ NH}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 2 \text{ NH}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{NH}_3$, als Hydrat-Ammine zu beschreiben. Es schien dies vorsichtiger, als die Annahme, es seien Ammoniumsalze von Kieselsäure oder von Aluminiumhydroxyd. Aber diese Zurückhaltung ist gegenwärtig wohl nicht mehr am Platze, um so weniger, als eine

Untersuchung zahlreicher Gele von Oxydhydraten ergab, daß von ihnen, sofern sie unzweifelhaft basischer Art sind, kein Ammoniak gebunden wird, obschon morphologisch und koordinationschemisch die Bedingungen dazu erfüllt sind. So versagt z. B. das Hydrogel des Lanthanoxyds in dieser Hinsicht durchaus.

Versuchseinzelheiten. Es ist nicht leicht, ein Mangandioxyd des richtigen Sauerstoffgehaltes darzustellen. Am besten kam man nach dem Verfahren von P. B. SARKAR und N. R. DHAR⁵⁾ zum Ziele: 3 g Mangansulfat (KAHLBAUM) wurden zusammen mit 2 g Kaliumnitrat in 200 ccm Wasser gelöst; die Lösung wurde bis zum Sieden erhitzt und unter ständigem Umrühren tropfenweise mit einer 2%igen wässrigen Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, bis ein geringer Überschuß an Permanganat vorhanden war. Der entstandene Niederschlag wurde auf einem Membranfilter mit heißem Wasser gewaschen, bis längere Zeit hindurch im

4) W. BILTZ, Z. f. Elektrochem. **33**, 494 (1927).

5) Z. f. anorg. u. allg. Chem. **121**, 135 (1922).

Waschwasser kein Alkali und keine Sulfat- oder Nitrationen nachgewiesen werden konnten⁶⁾. Das Präparat wurde in der üblichen Weise mit Ammoniak extrahiert, dann kalt und ammoniakfeucht in das Tensieudimeter gefüllt, abgebaut und schließlich analysiert: Dazu wurde der MnO_2 -Gehalt nach BUNSEN und in derselben Einwage das Mn als $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ bestimmt. NH_3 wurde titriert; $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ wurden besonders bestimmt. Eine Einwage der Substanz wurde dazu in einem Verbrennungsrohre, durch das ein trockener Luftstrom strich, erhitzt; entweichendes Wasser und Ammoniak wurden in 50%iger Schwefelsäure aufgefangen und gewogen. Zur Bestimmung des Alkaligehaltes wurde das Mangan als Sulfid gefällt, durch Zusatz von Quecksilbersulfid in eine gut filtrierbare Form überführt und von der, das Alkali enthaltenden Lösung abfiltriert. Kalium wurde als KCl gewogen:

Analyse I.

73,35 % MnO_2 (maßanalytisch)
 73,36 % MnO_2 (als $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ best.)
 8,81 % NH_3
 23,03 % $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 3,68 % K_2O
 14,22 % H_2O

Analyse II.

73,16 % MnO_2 (maßanalytisch)
 73,30 % MnO_2 „
 73,35 % MnO_2 (als $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ best.)
 8,00 % NH_3
 3,89 % K_2O
 14,88 % H_2O (aus der Differenz)

Die Übereinstimmung des nach seinem Oxydationsvermögen und nach seinem Metallgehalte bestimmten MnO_2 erweist, daß das Oxyd den zuständigen Sauerstoffgehalt besitzt. Die Präparate enthalten aber noch einige Prozente Kalium. Eine Probe wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung auf Schwefelsäure und auf Salpetersäure geprüft; es war keine der beiden Säuren vorhanden. Das Kalium ist also als K_2O einzusetzen. In den Präparaten liegt die manganige Säure also nicht zu 100% im freien Zustande vor, sondern ein kleiner Teil davon ist neutralisiert. Bei der Auswertung der Analysen wurde dies berücksichtigt unter der gewiß berechtigten Annahme, daß die Formel des Kaliummanganites die gleiche wie die des Ammoniummanganites ist. Man hatte von dem gefundenen MnO_2 -Gehalte also die dem vorliegenden K_2O äquivalente Menge MnO_2 zu subtrahieren und den so korrigierten Rest mit dem Wasser- und Ammoniak-Gehalte in Beziehung zu setzen. Dann ergab sich:

6) Man darf den Ansatz bei der Darstellung nicht zu groß wählen. Bei einem Versuche mit der siebenfachen Menge des oben Angegebenen erhielt man ein Präparat, das über 2% Sauerstoff zu wenig enthielt.

Analyse I.

69,95 %	MnO ₂
14,22 %	H ₂ O
8,81 %	NH ₃
7,08 %	K ₂ O . MnO ₂
100,06	

Analyse II.

69,64 %	MnO ₂
14,88 %	H ₂ O
8,00 %	NH ₃
7,48 %	K ₂ O . MnO ₂
100,00	

Hannover, Technische Hochschule.

Göttingen, Universität.

Ein Beitrag zur Theorie der kommutativen Ringe ohne Endlichkeitsvoraussetzung.

Von

Gottfried Köthe in Bonn.

Vorgelegt von R. COURANT in der Sitzung am 4. Juli 1930.

Es sei der Körper $\mathfrak{Z}$ endliche Erweiterung erster Art des Grundkörpers P und Γ isomorph mit dem durch $\mathfrak{Z}$ bestimmten Galoisschen Körper, ferner der Durchschnitt von $\mathfrak{Z}$ mit Γ gleich P . Dann ist bekannt¹⁾, daß das direkte Produkt oder, wie wir im Anschluß an die Terminologie von E. NOETHER sagen wollen, der Erweiterungsring $\mathfrak{Z}\Gamma$ vollständig reduzibel ist, also direkte Summe von Idealen, isomorph zu kommutativen Körpern.

Wir untersuchen hier die Struktur des Erweiterungsringes $\mathfrak{Z}\Gamma$ unter der Voraussetzung, daß $\mathfrak{Z}$ algebraische Erweiterung erster Art beliebigen, also auch unendlichen Grades von P ist. Zu den Überlegungen, die im endlichen Fall zum Ziel führten, kommen zwei neue hinzu:

Wir betten erstens den Ring $\mathfrak{Z}\Gamma$ in einen transzendent vollständig reduziblen²⁾ Ring $\mathfrak{Z}\Gamma^*$ ein, mit dem $\mathfrak{Z}\Gamma$ im Falle endlichen Ranges von $\mathfrak{Z}$ über P zusammenfällt. Wir machen zweitens die Menge der Primideale in $\mathfrak{Z}\Gamma$ nach dem Vorbild von W. KRULL³⁾ zu einem topologischen Raum.

Das Hauptresultat über die Struktur von $\mathfrak{Z}\Gamma$ lautet: Jedes Ideal von $\mathfrak{Z}\Gamma$ läßt sich als Durchschnitt von Primidealen darstellen und zwei solche Durchschnitte liefern dann und nur dann

1) Man vergleiche E. NOETHER, Der Diskriminantensatz für die Ordnungen ..., CRELLE, Bd. 157 S. 90 ff., zitiert als N_1 oder E. NOETHER, Hyperkomplexe Größen und Darstellungstheorie, Math. Zeitschrift 30, S. 682 ff., zitiert als N_2 .

2) Zu dieser Begriffsbildung vgl. G. KÖTHE, Abstrakte Theorie nichtkommutativer Ringe ..., erscheint demnächst in den Math. Annalen, zitiert als K . Wir setzen aber nirgends die Resultate dieser Arbeit voraus.

3) Vgl. W. KRULL, Galoissche Theorie der unendlichen algebraischen Erweiterungen, Math. Annalen 100, S. 687 ff.

dasselbe Ideal, wenn die abgeschlossenen Hüllen der beiden Mengen von Primidealen identisch sind.

Die beiden dabei benützten Verfahren der Einbettung und der Topologisierung lassen sich auf allgemeine Ringe anwenden, die nähere Ausführung wird Gegenstand einer weiteren Arbeit sein.

§ 1.

Es sei $\mathfrak{B}$ eine algebraische Erweiterung erster Art beliebigen Grades über dem Grundkörper P , Γ sei ein Körper, der isomorph ist mit dem zu $\mathfrak{B}$ gehörigen Galoisschen Körper, und es sei der Durchschnitt von $\mathfrak{B}$ und Γ gleich P . Dann können wir den Erweiterungsring $\mathfrak{B}\Gamma$ in bekannter Weise⁴⁾ definieren, es wird in Modulschreibweise $\mathfrak{B}\Gamma = \sum_{\alpha} z_{\alpha} \Gamma$, wenn $\{z_{\alpha}\}$ eine linear unabhängige P -Basis von $\mathfrak{B}$ ist, die man mit Hilfe einer Wohlordnung der Elemente von $\mathfrak{B}$ leicht gewinnen kann. Es läßt sich also jedes Element aus $\mathfrak{B}\Gamma$ auf eine und nur eine Weise als endliche Summe $\sum_{i=1}^n z_{\alpha_i} \gamma_i$ darstellen, γ_i aus Γ .

Es sei $\mathfrak{G}$ die Galoissche Gruppe von Γ über P . Dann gilt der Satz:

Ein Ideal $\mathfrak{b}$ in $\mathfrak{B}\Gamma$, das sämtliche Automorphismen von $\mathfrak{G}$ verträgt, ist ein aus $\mathfrak{B}$ abgeleitetes, also entweder das Null- oder das Einheitsideal in $\mathfrak{B}\Gamma$.

Dabei ist unter der Anwendung eines Automorphismus' φ auf das Ideal $\mathfrak{b}$ folgendes zu verstehen: Ist $\sum_{i=1}^n z_{\alpha_i} \gamma_i$ ein Element aus $\mathfrak{B}\Gamma$ und ist $\bar{\gamma}_i$ das durch φ zu γ_i konjugierte, so bezeichnen wir das Element $\sum_{i=1}^n z_{\alpha_i} \bar{\gamma}_i$ als das zu $\sum_{i=1}^n z_{\alpha_i} \gamma_i$ durch φ konjugierte. Die Gesamtheit der zu allen Elementen von $\mathfrak{b}$ durch φ konjugierten Elemente bildet ein Ideal $\bar{\mathfrak{b}}$. Die Behauptung des Satzes lautet also: Ist $\mathfrak{b} = \bar{\mathfrak{b}}$ für jedes φ aus $\mathfrak{G}$, so ist $\mathfrak{b}$ gleich dem Nullideal oder $\mathfrak{B}\Gamma$.

Beweis⁵⁾: Wir können mit Hilfe einer Wohlordnung der Ele-

4) Vgl. z. B. N_1 S. 85 oder N_2 S. 682. $\mathfrak{B}\Gamma$ läßt sich auch als „direktes Produkt“ auffassen.

5) Der Beweis ist eine triviale Verallgemeinerung der Überlegung, wie sie für den Fall, daß $\mathfrak{B}$ endlichen Rang über P hat, Fräulein E. NOETHER in ihrer Vorlesung über nichtkommutative Algebra, Göttingen, Sommersemester 1928, durchgeführt hat.

mente von $\mathfrak{d}$ eine Basis $\{d_\beta\}$ von $\mathfrak{d}$ über Γ gewinnen. Diese Basis kann durch gewisse der z_α , wir wollen ihre Gesamtheit mit $\{z_\delta\}$ bezeichnen, zu einer linear unabhängigen Basis von ganz $\mathfrak{z}\Gamma$ ergänzt werden. Die Gesamtheit der z_α , die nicht unter den z_δ vorkommen, wollen wir mit $\{z_\varepsilon\}$ bezeichnen.

Es gibt nun, da die d_β und z_δ zusammen eine Basis von $\mathfrak{z}\Gamma$ bilden, ein Element l_ε in $\mathfrak{d}$, so daß

$$(1) \quad z_\varepsilon = l_\varepsilon - \sum_{i=1}^{n_\varepsilon} z_{\delta_i} \gamma_{\delta_i \varepsilon}; \quad \text{also} \quad (2) \quad l_\varepsilon = z_\varepsilon + \sum_{i=1}^{n_\varepsilon} z_{\delta_i} \gamma_{\delta_i \varepsilon}.$$

Die l_ε sind sämtlich linear unabhängig in bezug auf Γ , da andernfalls aus (2) eine lineare Abhängigkeit der z_ε folgen würde. Wir zeigen, daß die l_ε eine Basis von $\mathfrak{d}$ bilden:

Ein Element d aus $\mathfrak{d}$ hat die Gestalt $d = \sum_{i=1}^n z_{\delta_i} \gamma_{\delta_i} + \sum_{j=1}^m z_{\varepsilon_j} \gamma_{\varepsilon_j}$.

Wenn wir die Ausdrücke (1) für die z_{ε_j} einsetzen und sämtliche Elemente von $\mathfrak{d}$ auf die linke Seite schaffen, bekommen wir:

$d - \sum_{j=1}^m l_{\varepsilon_j} \gamma_{\varepsilon_j} = \sum_{h=1}^l z_{\delta_h} \gamma_{\delta_h}$. Diese Gleichung ist nach Konstruktion der z_δ nur möglich, wenn beide Seiten Null sind, also ist jedes Element von $\mathfrak{d}$ lineare Kombination aus endlich vielen der l_ε , die l_ε bilden also eine linear unabhängige Basis von $\mathfrak{d}$.

Wir können das durch φ zu $\mathfrak{d}$ konjugierte Ideal $\bar{\mathfrak{d}}$ bilden, indem wir zur konjugierten Basis übergehen, die wieder Basis des konjugierten Ideals ist. Es ist $\bar{l}_\varepsilon = z_\varepsilon + \sum_i z_{\delta_i} \bar{\gamma}_{\delta_i \varepsilon}$, wenn der Querstrich den Übergang zu den konjugierten Elementen bedeutet. Wegen der Voraussetzung $\mathfrak{d} = \mathfrak{d}$ ist jedes $\bar{l}_\varepsilon$ durch die l_ε linear ausdrückbar, $\bar{l}_\varepsilon = \sum_{i=1}^n l_{\varepsilon_i} \xi_{\varepsilon_i}$, ξ_{ε_i} aus Γ . Wegen (2) und wegen der linearen Unabhängigkeit der z_ε müssen aber die Koeffizienten von l_{ε_i} , $\varepsilon_i \neq \varepsilon$, Null und der von l_ε gleich dem Einheitsselement von Γ sein, mithin $\bar{l}_\varepsilon = l_\varepsilon$.

Das ist nur möglich, wenn $\bar{\gamma}_{\delta_i \varepsilon} = \gamma_{\delta_i \varepsilon}$. Da Γ Erweiterung erster Art von P ist, gehört jedes Element aus Γ , das bei allen Automorphismen von $\mathfrak{G}$ ungeändert bleibt, zu P , die $\gamma_{\delta_i \varepsilon}$ sind also in P . Dann sind aber alle l_ε nach (2) Elemente aus $\mathfrak{z}$. $\mathfrak{d}$ enthält also, falls es nicht das Nullideal ist, wenigstens ein Element ungleich Null aus $\mathfrak{z}$, also auch das Einheitsselement, das aber Einheitsselement von $\mathfrak{z}\Gamma$ ist, daher $\mathfrak{d} = \mathfrak{z}\Gamma$, q. e. d.

§ 2.

Wir gehen nun an die Einbettung von $\mathfrak{B}\Gamma$ in einen transzendent vollständig reduziblen Ring. Es sei Z ein zu $\mathfrak{B}$ isomorpher Unterkörper von Γ . Es sei $\{\varphi\}$ die Menge aller Isomorphismen φ von Z über P auf Unterkörper von Γ . Die einzelnen φ können so dargestellt werden: Es sei $\mathfrak{G}$ die Galoissche Gruppe von Γ über P , $\mathfrak{I}$ die Invariantengruppe von Z . Zerlegen wir $\mathfrak{G}$ nach Nebengruppen $A\mathfrak{I}$ von $\mathfrak{I}$, so stellt jede Nebengruppe genau ein φ dar und umgekehrt. Ist Z speziell Galoissch, so fällt $\{\varphi\}$ überhaupt mit $\mathfrak{G}$ zusammen.

Wir definieren nun den transzendent vollständig reduziblen Ring²⁾ $\mathfrak{B}\Gamma^*$ so: Es sei $\mathfrak{B}\Gamma^* = \sum_{\varphi} e_{\varphi} \Gamma$, wobei φ sämtliche Elemente aus $\{\varphi\}$ durchläuft. Es gelten die Rechnungsregeln $e_{\varphi} e_{\psi} = \begin{cases} e_{\varphi} & \text{für } \varphi = \psi \\ 0 & \text{für } \varphi \neq \psi \end{cases}$ und $e_{\varphi} \gamma = \gamma e_{\varphi}$ für alle γ aus Γ . Es sollen in $\mathfrak{B}\Gamma^*$ auch die unendlichen Summen $\sum_{\psi} e_{\psi} \gamma_{\psi}$ vorkommen, $\{\psi\}$ eine beliebige Untermenge von $\{\varphi\}$, die γ_{ψ} beliebig aus Γ . Verlangen wir das kommutative, assoziative und distributive Gesetz auch für die unendlichen Summen, so ist $\mathfrak{B}\Gamma^*$ durch die obigen Rechnungsregeln eindeutig festgelegt.

Das Ziel dieses Paragraphen ist der Einbettungssatz:

$\mathfrak{B}\Gamma^*$ enthält einen zu $\mathfrak{B}\Gamma$ isomorphen Unterring $\overline{\mathfrak{B}\Gamma}$.

Beweis: Wir ordnen jedem Element γ von Γ das Element $\sum_{\varphi} e_{\varphi} \gamma$ aus $\mathfrak{B}\Gamma^*$ zu und jedem Element z aus $\mathfrak{B}$ das Element $\sum_{\varphi} e_{\varphi} \xi^{\varphi}$, wobei ξ^{φ} so definiert ist: $\mathfrak{B} \simeq Z$ sei ein fester Isomorphismus zwischen $\mathfrak{B}$ und dem oben eingeführten Z . Durch den Isomorphismus φ wird $Z \simeq Z^{\varphi}$. Setzen wir die beiden Isomorphismen zusammen, so bekommen wir $\mathfrak{B} \simeq Z^{\varphi}$. ξ^{φ} ist nun das durch diesen Isomorphismus, den wir wieder mit φ bezeichnen, dem z zugeordnete Element. Der Summe bzw. dem Produkt zweier Elemente aus $\mathfrak{B}\Gamma$ ordnen wir die Summe bzw. das Produkt der zugeordneten Elemente aus $\mathfrak{B}\Gamma^*$ zu.

Wir zeigen zuerst, daß diese Zuordnung von $\mathfrak{B}\Gamma$ auf die Untermenge $\overline{\mathfrak{B}\Gamma}$ von $\mathfrak{B}\Gamma^*$ eindeutig, d. h. von der Darstellung eines Elementes als Summe bzw. Produkt unabhängig und eine Ringhomomorphie ist.

Das ist fast trivial. Es sei $\{z_a\}$ eine linear unabhängige Basis von $\mathfrak{B}$ über P , es hat also jedes Element von $\mathfrak{B}\Gamma$ eine einzige

Darstellung $\sum_{i=1}^n z_{\alpha_i} \gamma_{\alpha_i}$. Der Summe

$$\sum_{i=1}^n z_{\alpha_i} \gamma_{\alpha_i} + \sum_{i=1}^n z_{\alpha_i} \gamma'_{\alpha_i} = \sum_{i=1}^n z_{\alpha_i} (\gamma_{\alpha_i} + \gamma'_{\alpha_i})$$

entspricht die Summe

$$\sum_{\varphi} e_{\varphi} \sum_i \xi_{\alpha_i}^{\varphi} \gamma_{\alpha_i} + \sum_{\varphi} e_{\varphi} \sum_i \xi_{\alpha_i}^{\varphi} \gamma'_{\alpha_i},$$

die aber gleich $\sum_{\varphi} e_{\varphi} \sum_i \xi_{\alpha_i}^{\varphi} (\gamma_{\alpha_i} + \gamma'_{\alpha_i})$, also gleich dem der Summe zugeordneten Element ist, womit zugleich die Eindeutigkeit der Zuordnung gezeigt ist. Dem Produkt

$$\sum_{i=1}^n z_{\alpha_i} \gamma_{\alpha_i} \sum_{k=1}^m z_{\beta_k} \gamma'_{\beta_k} = \sum_{i,k} z_{\alpha_i} z_{\beta_k} \gamma_{\alpha_i} \gamma'_{\beta_k} = \sum_j z_{\delta_j} \gamma''_j$$

entspricht das Produkt

$$\begin{aligned} \sum_{\varphi} e_{\varphi} \sum_i \xi_{\alpha_i}^{\varphi} \gamma_{\alpha_i} \cdot \sum_{\psi} e_{\psi} \sum_k \xi_{\beta_k}^{\psi} \gamma'_{\beta_k} &= \sum_{\varphi} e_{\varphi} \sum_{i,k} \xi_{\alpha_i}^{\varphi} \xi_{\beta_k}^{\varphi} \gamma_{\alpha_i} \gamma'_{\beta_k} \\ &= \sum_{\varphi} e_{\varphi} \sum_j \xi_{\delta_j}^{\varphi} \gamma''_j, \end{aligned}$$

(die letzte Gleichung folgt daraus, daß die Zuordnung $\mathfrak{B} \simeq Z^{\varphi}$ eine Isomorphie über P ist), welches also auch das dem Produkt zugeordnete Element ist. Wiederum folgt die Eindeutigkeit der Zuordnung aus der Eindeutigkeit der Basisdarstellung. Damit ist bewiesen, daß die Zuordnung $\mathfrak{B} \Gamma \rightarrow \overline{\mathfrak{B}} \Gamma$ eindeutig und ein Ringhomomorphismus ist.

Sie ist ein Isomorphismus, wenn keinem $\sum_i z_{\alpha_i} \gamma_{\alpha_i} \neq 0$ die Null entspricht. Die Menge aller Elemente aus $\mathfrak{B} \Gamma$, denen die Null in $\overline{\mathfrak{B}} \Gamma$ entspricht, bildet offenbar ein zweiseitiges Ideal $\mathfrak{b}$ in $\mathfrak{B} \Gamma$. Ist dem Element $x = \sum_i z_{\alpha_i} \gamma_{\alpha_i}$ die Null zugeordnet, so auch dem Element $\bar{x} = \sum_i z_{\alpha_i} \bar{\gamma}_{\alpha_i}$, $\bar{\gamma}_{\alpha_i}$ das γ_{α_i} durch einen beliebigen, aber für alle i festen Automorphismus χ aus $\mathfrak{G}$ zugeordnete Element. Denn ist das Element $\sum_{\varphi} e_{\varphi} \sum_i \xi_{\alpha_i}^{\varphi} \gamma_{\alpha_i}$ Null, so müssen die Koeffizienten der e_{φ} einzeln Null sein, also $\sum_i \xi_{\alpha_i}^{\varphi} \gamma_{\alpha_i} = 0$ für alle φ . χ erzeuge den Isomorphismus ψ von Z auf Z^{ψ} . Üben wir χ auf $\sum_i \xi_{\alpha_i}^{\varphi} \gamma_{\alpha_i} = 0$ aus, so bekommen wir $\sum_i \xi_{\alpha_i}^{\varphi \psi} \bar{\gamma}_{\alpha_i} = 0$. $\varphi \psi$ durchläuft mit φ ganz $\{\varphi\}$, also ist $\sum_i \xi_{\alpha_i}^{\varphi} \bar{\gamma}_{\alpha_i} = 0$ für alle φ , daher ist auch das dem Element $\bar{x}$ in $\overline{\mathfrak{B}} \Gamma$ zugeordnete Element Null, denn $\sum_i \xi_{\alpha_i}^{\varphi} \bar{\gamma}_{\alpha_i}$ ist sein e_{φ} -Koeffizient.

$\mathfrak{d}$ ist daher ein Ideal, das alle Automorphismen von $\mathfrak{G}$ trägt, also nach § 1 gleich dem Nullideal, da nicht allen Elementen aus $\mathfrak{z}\Gamma$ die Null zugeordnet ist. Damit ist die Isomorphie $\mathfrak{z}\Gamma \simeq \overline{\mathfrak{z}\Gamma}$ bewiesen.

§ 3.

Das Ziel der folgenden Paragraphen ist, durch Studium des Zusammenhanges von $\mathfrak{z}\overline{\Gamma}$ und $\mathfrak{z}\Gamma^*$ aus dem einfachen Aufbau von $\mathfrak{z}\Gamma^*$ Aufschluß über die idealtheoretische Struktur von $\mathfrak{z}\Gamma$ zu bekommen. Ist $\mathfrak{z}$ endliche Erweiterung vom Rang n über P , so hat $\mathfrak{z}\Gamma$ ebenfalls den Rang n über Γ , $\mathfrak{z}\Gamma^*$ aber auch, da es n verschiedene Isomorphismen von $\mathfrak{z}$ auf Unterkörper von Γ gibt. Daraus folgt $\mathfrak{z}\overline{\Gamma} = \mathfrak{z}\Gamma^*$. Der Satz von der vollständigen Reduzibilität von $\mathfrak{z}\Gamma$ für endliche Erweiterungen erster Art ergibt sich also sofort aus dem Einbettungssatz.

Den idealtheoretischen Aufbau des transzendent vollständig reduziblen Ringes $\mathfrak{z}\Gamma^*$ ergibt der Satz:

Die Menge der Primideale von $\mathfrak{z}\Gamma^*$ entspricht eindeutig der Menge $\{\varphi\}$ der Isomorphismen von $\mathfrak{z}$ auf Γ . Jedes beliebige Ideal läßt sich als Durchschnitt von endlich oder unendlich vielen Primidealen darstellen und jedem solchen Durchschnitt entspricht ein und nur ein Ideal des Ringes.

Dabei ist der verschärfte Idealbegriff⁶⁾ zugrunde zu legen: Es gehören einem Ideal neben den endlichen auch alle unendlichen Summen von Elementen aus dem Ideal an, falls diese Summen definiert sind⁷⁾.

Beweis: Ist $\mathfrak{a}^*$ ein beliebiges Ideal, so hat es die Form $\sum_{\chi} e_{\chi} \Gamma$, χ durchläuft eine Untermenge von $\{\varphi\}$, denn mit dem Element $x = \sum_{\chi} e_{\chi} \gamma_{\chi}$ kommt das Element $x e_{\chi} = e_{\chi} \gamma_{\chi}$ in $\mathfrak{a}^*$ vor, also $e_{\chi} \Gamma$. Es ist daher $\mathfrak{a}'^* = \sum_{\chi} e_{\chi} \Gamma \subseteq \mathfrak{a}^*$. Da aber in $\mathfrak{z}\Gamma^*$ auch die unendliche Summe $\sum_{\chi} e_{\chi} \gamma_{\chi}$ definiert ist und zum Ideal gehört, kommt x in $\mathfrak{a}'^*$ vor, also $\mathfrak{a}'^* = \mathfrak{a}^*$. Das Ideal $\sum_{\varphi'} e_{\varphi'} \Gamma$ bildet ein Primideal $\mathfrak{p}_{\varphi'}^*$, wenn φ' alle φ aus $\{\varphi\}$ bis auf das eine ψ durch-

6) Vgl. K § 1.

7) In $\mathfrak{z}\Gamma$ sind natürlich keine unendlichen Summen definiert, also „Ideal“ im gewöhnlichen Sinn zu verstehen.

läuft, denn der Restklassenring $\mathfrak{Z}\Gamma^*/\mathfrak{p}_\psi^*$ ist isomorph $e_\psi\Gamma$, also ein Körper. Man sieht ferner sofort, daß $\mathfrak{p}_\psi^*$ kein echtes Unterideal hat, das Primideal ist, denn jedes echte Unterideal $\mathfrak{a}^*$ besitzt einen Restklassenring, in dem Nullteiler auftreten. Damit ist die erste Behauptung des Satzes bewiesen.

Es sei $\mathfrak{a}^* = \sum_{\chi} e_{\chi}\Gamma$ ein beliebiges Ideal. Ist $\{\bar{\chi}\}$ die Komplementärmenge von $\{\chi\}$ in $\{\varphi\}$, so ist $\mathfrak{a}^*$ also der Durchschnitt aller Primideale $\mathfrak{p}_{\bar{\chi}}$, $\mathfrak{a} = [\dots \mathfrak{p}_{\bar{\chi}} \dots]$. Die Eineindeutigkeit dieser Darstellung ist trivial, der Satz also bewiesen.

Wie hängt diese Struktur von $\mathfrak{Z}\Gamma^*$ mit der von $\mathfrak{Z}\Gamma$ zusammen? Ein erstes Resultat ist⁸⁾:

Die Primideale $\mathfrak{p}_\varphi$ von $\mathfrak{Z}\Gamma$ und $\mathfrak{p}_\varphi^*$ von $\mathfrak{Z}\Gamma^*$ entsprechen sich eineindeutig; sie können einander so zugeordnet werden, daß $\mathfrak{p}_\varphi^*$ das Erweiterungsideal von $\mathfrak{p}_\varphi$ und $\mathfrak{p}_\varphi$ das Verengungsideal von $\mathfrak{p}_\varphi^*$ ist.

Das von den Elementen $(z - \xi^\psi)$ erzeugte Ideal $\{\dots(z - \xi^\psi)\dots\} \mathfrak{Z}\Gamma$, das echtes Unterideal von $\mathfrak{Z}\Gamma$ ist, weil das Einheitsselement e nicht in ihm enthalten ist, ist ein Primideal $\mathfrak{p}_\psi$, da für jedes Element aus $\mathfrak{Z}\Gamma$ eine Kongruenz $\sum_i z_{\alpha_i} \gamma_{\alpha_i} \equiv \sum_i \xi_{\alpha_i}^\psi \gamma_{\alpha_i} \equiv \gamma(\mathfrak{p}_\psi)$ gilt, der Restklassenring $\mathfrak{Z}\Gamma/\mathfrak{p}_\psi$ also ein Körper ist. Das Erweiterungsideal von $\mathfrak{p}_\psi$ in $\mathfrak{Z}\Gamma^*$ wird, wie man sich an der Zuordnung von § 2 mühelos überzeugt, zu $\mathfrak{p}_\psi \mathfrak{Z}\Gamma^* = \sum_{\varphi'} e_{\varphi'}\Gamma = \mathfrak{p}_\psi^*(\{\varphi'\})$ die Menge aller φ bis auf ψ .

Andererseits ist das Verengungsideal von $\mathfrak{p}_\psi^*$ gleich $\mathfrak{p}_\psi$, denn $\mathfrak{p}_\psi$ ist Unterideal des Verengungsideals, das nicht mit $\mathfrak{Z}\Gamma$ zusammenfällt, andererseits ist $\mathfrak{p}_\psi$ Primideal, also ist das Verengungsideal gleich $\mathfrak{p}_\psi$. Unser Satz ist damit bewiesen.

§ 4.

Wir gehen zur Untersuchung beliebiger Ideale aus $\mathfrak{Z}\Gamma$ über. Wir bezeichnen den zum endlichen Erweiterungskörper $\mathfrak{Z}_\varepsilon \subseteq \mathfrak{Z}$ von P gehörigen Galoisschen Unterkörper von Γ mit Γ_ε . Die Ringe $\mathfrak{Z}_\varepsilon \Gamma_\varepsilon$ sind nach § 2 vollständig reduzible Unterringe von $\mathfrak{Z}\Gamma$. Ist $\mathfrak{a}$ ein Ideal in $\mathfrak{Z}\Gamma$, so bezeichnen wir sein Verengungsideal in $\mathfrak{Z}_\varepsilon \Gamma_\varepsilon$ (d. h. den Durchschnitt $[\mathfrak{a}, \mathfrak{Z}_\varepsilon \Gamma_\varepsilon]$) mit $\mathfrak{a}_\varepsilon$. Es gilt der Satz:

Zwei Ideale $\mathfrak{a}$ und $\mathfrak{a}'$ aus $\mathfrak{Z}\Gamma$ sind dann und nur

8) Wir wollen den zu $\mathfrak{Z}\Gamma$ isomorphen Unterring von $\mathfrak{Z}\Gamma^*$ von nun an ebenfalls mit $\mathfrak{Z}\Gamma$ bezeichnen.

dann identisch, wenn $\alpha_\epsilon = \alpha'_\epsilon$ für alle endlichen Unterkörper $\mathcal{B}_\epsilon$ von $\mathcal{B}$.

Der Beweis ist trivial, wenn man bedenkt, daß jedes Element aus α in einem geeignet gewählten $\mathcal{B}_\epsilon \Gamma_\epsilon$ liegt.

Wir gehen nun zum Nachweis des Satzes:

Jedes Ideal α aus $\mathcal{B}\Gamma$ läßt sich als Durchschnitt von Primidealen darstellen.

Es sei n der Grad von $\mathcal{B}_\epsilon$ über P . Da $\mathcal{B}_\epsilon \Gamma_\epsilon$ vollständig reduzibel ist, ist α_ϵ Durchschnitt von Primidealen, $\alpha_\epsilon = [\dots \mathfrak{p}_i^\epsilon \dots]$, $i = 1, 2, \dots, m$, $m \leq n$ (α_ϵ kann auch das Nullideal sein). Die Primideale $\mathfrak{p}_1^\epsilon, \mathfrak{p}_2^\epsilon, \dots, \mathfrak{p}_m^\epsilon$ werden durch m Isomorphismen $\varphi_1^\epsilon, \varphi_2^\epsilon, \dots, \varphi_m^\epsilon$ von $\mathcal{B}_\epsilon$ auf Γ_ϵ erzeugt, die übrigen $n - m$ bezeichnen wir mit $\varphi_{m+1}^\epsilon, \varphi_{m+2}^\epsilon, \dots, \varphi_n^\epsilon$. Es wird dann $\alpha_\epsilon = e_{\varphi_{m+1}^\epsilon} \Gamma_\epsilon + e_{\varphi_{m+2}^\epsilon} \Gamma_\epsilon + \dots + e_{\varphi_n^\epsilon} \Gamma_\epsilon$ (dabei ist $e_{\varphi_i^\epsilon}$ das einzige Idempotent aus $\mathcal{B}_\epsilon \Gamma_\epsilon$, das nicht in $\mathfrak{p}_i^\epsilon$ liegt.)

Wir bilden das Erweiterungsideal $\alpha_\epsilon \mathcal{B} \Gamma^* = \alpha_\epsilon^*$. Jeder Isomorphismus φ von $\mathcal{B}$ auf Γ ist Fortsetzung eines und nur eines Isomorphismus' von $\mathcal{B}_\epsilon$ auf Γ_ϵ . Da das Einheitselement von $\mathcal{B} \Gamma^*$ auch das Einheitselement von $\mathcal{B}_\epsilon \Gamma_\epsilon$ ist, wird

$$(1) \quad e = e_{\varphi_1^\epsilon} + e_{\varphi_2^\epsilon} + \dots + e_{\varphi_n^\epsilon} = \sum_{\varphi} e_{\varphi}.$$

Daraus folgt, daß

$$(2) \quad e_{\varphi_i^\epsilon} = \sum_{\varphi_i} e_{\varphi_i},$$

$\{\varphi_i\}$ die Menge aller Isomorphismen φ_i von $\mathcal{B}$ auf Γ , die Fortsetzungen von φ_i^ϵ sind: Da $e_{\varphi_i^\epsilon}$ in $[\dots \mathfrak{p}_\varphi^* \dots]$ enthalten ist, wobei $\bar{\varphi}$ über alle Isomorphismen läuft, die Fortsetzungen der $n - 1$ von φ_i^ϵ verschiedenen Isomorphismen von $\mathcal{B}_\epsilon$ auf Γ_ϵ sind, sind, wenn $e_{\varphi_i^\epsilon} = \sum_{\varphi} e_{\varphi} \gamma_{\varphi}$ gesetzt wird, höchstens die Koeffizienten γ_{φ_i} der e_{φ_i} ungleich Null, wegen (1) müssen sie aber alle ungleich Null sein.

Aus dem eben Bewiesenen folgt, daß

$$(3) \quad \alpha_\epsilon^* = \sum_{\varphi_{m+1}} e_{\varphi_{m+1}} \Gamma + \sum_{\varphi_{m+2}} e_{\varphi_{m+2}} \Gamma \dots + \sum_{\varphi_n} e_{\varphi_n} \Gamma.$$

Es ist ohne weiteres klar, daß das Erweiterungsideal $\alpha^* = \alpha \mathcal{B} \Gamma^*$ von α gleich dem Vereinigungsideal aller α_ϵ^* ist, $\alpha^* = (\dots \alpha_\epsilon^* \dots) = \sum_{\chi} e_{\chi} \Gamma$. Dann ist nach § 3 $\alpha^* = [\dots \mathfrak{p}_\chi^* \dots]$, $\{\chi\}$ die Komplementärmenge von $\{\varphi\}$ in $\{\chi'\}$.

Wir setzen nun $\bar{\alpha} = [\dots \mathfrak{p}_\chi \dots]$. Wegen $\alpha_\epsilon \subseteq \bar{\alpha}$ ist $\alpha \supseteq \alpha$, also $\bar{\alpha}^* \supseteq \alpha^*$, andererseits folgt aber aus $[\dots \mathfrak{p}_\chi \dots]^* \subseteq [\dots \mathfrak{p}_\chi^* \dots]$ um-

gekehrt $\bar{a}^* \subseteq a^*$, daher ist $\bar{a}^* = a^*$. Unser Satz wird bewiesen sein, wenn wir $a = \bar{a}$ gezeigt haben. Das ist dann und nur dann der Fall, wenn $a_\varepsilon = \bar{a}_\varepsilon$ für alle β_ε . Es ist $a \supseteq a$, also $\bar{a}_\varepsilon \supseteq a_\varepsilon$. Wäre nun $a_\varepsilon \supsetneq \bar{a}_\varepsilon$ für ein β_ε , so müßte ein $e_{\varphi_k^\varepsilon}$, k eine der Zahlen $1, \dots, m$ in a_ε vorkommen. Das ist nach (3) und (2) dann unmöglich, wenn ein e_{φ_k} , φ_k eine Fortsetzung von φ_k^ε , in $\bar{a}^*$ fehlt. Wegen $\bar{a}^* = a^*$ kommt also alles auf den Beweis des folgenden Hilfssatzes an:

Es sei $a^* = (\dots a_i^* \dots)$ Erweiterungsideal eines Ideals a aus $\beta \Gamma$. In a_ε komme das Idempotent $e_{\varphi_k^\varepsilon}$ nicht vor. Es gibt dann wenigstens ein Idempotent e_{φ_k} in $\beta \Gamma^*$, φ_k eine Fortsetzung von φ_k^ε , das in a^* nicht enthalten ist.

Beweis: Wir können uns mit Hilfe einer Wohlordnung der Basis von β in bezug auf P leicht eine wohlgeordnete Reihe

$$(4) \quad \beta_\varepsilon = \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_\alpha, \beta_{\alpha+1}, \dots$$

von endlichen Erweiterungskörpern $\beta_\alpha \supseteq \beta_\varepsilon$ konstruieren mit folgenden beiden Eigenschaften⁹⁾: Ist β_τ der Vereinigungskörper aller β_σ , $\sigma < \tau$, aus (4), so ist der Durchschnittskörper $\mathfrak{D}_\tau = [\bar{\beta}_\tau, \beta_\tau]$, Unterkörper eines $\beta_\sigma \supseteq \beta_1$; ferner ist jeder endliche Unterkörper von β Unterkörper eines der β_α aus (4).

Wir konstruieren uns den gesuchten Isomorphismus φ_k nun in folgender Weise: Es sei für die Körper β_σ , $\sigma < \tau$, schon festgelegt, wie sie durch φ_k auf Γ abgebildet werden, und es sei gezeigt, daß wenn φ_k^σ der durch φ_k bestimmte Isomorphismus von β_σ auf Γ_σ ist, das Idempotent $e_{\varphi_k^\sigma}$ aus $\beta_\sigma \Gamma_\sigma$ nicht in a_σ vorkommt.

In dem zu $\beta_\sigma \supseteq \mathfrak{D}_\tau \supseteq \beta_1$ gehörigen Ideal a_σ in $\beta_\sigma \Gamma_\sigma$ kommt das Idempotent $e_{\varphi_k^\sigma}$ nicht vor. Wir setzen $(\beta_\sigma, \beta_\tau) = \beta'_\tau$. $e_{\varphi_k^\sigma}$ zerfällt in $\beta'_\tau \Gamma'_\tau$ in $r \geq 1$ Idempotenten, $e_{\varphi_k^\sigma} = \sum_{i=1}^r e'_{\varphi_i^\tau}$. In a'_τ kommt mindestens eines der r Idempotenten $e'_{\varphi_i^\tau}$ nicht vor, sonst müßte $e_{\varphi_k^\sigma}$ in a'_τ , also auch in a_σ vorkommen. Wir greifen eines der in a'_τ fehlenden,

9) Die Reihe (4) wird so konstruiert: Sie sei, wenn $z_1, z_2, \dots, z_{\beta_1} \dots$ die Wohlordnung der Basis von β über P ist, für $z_\beta < z_\gamma$ schon definiert und habe die Gestalt $\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_\alpha, \dots, \alpha < \delta$. Dann bilden wir die endlichen Erweiterungskörper $\beta_1(z_\gamma), \beta_2(z_\gamma), \dots, \beta_\alpha(z_\gamma), \dots$ und setzen sie gleich $\beta_\delta, \beta_{\delta+1}, \dots$. Die beiden verlangten Eigenschaften sind erfüllt. Die zweite ist trivial, die erste folgt so: $\mathfrak{D}_\tau$ ist Unterkörper eines Vereinigungskörpers $\mathfrak{B}$ von endlich vielen β_{σ_i} , $\sigma_i < \tau$. Mit $\beta_{\sigma_1} = \beta_1(z_{a_1}, z_{a_2}, \dots, z_{a_n}), \dots, \beta_{\sigma_r} = \beta_1(z_{a_q}, z_{a_{q+1}}, \dots, z_{a_{q+m}})$ ist aber auch $\mathfrak{B} = \beta_1(z_{a_1}, z_{a_2}, \dots, z_{a_{q+m}})$ nach Konstruktion ein β_σ , $\sigma < \tau$, q. e. d.

$e'_{\varphi_k^\tau}$, heraus. Der Isomorphismus $\varphi_k'^\tau$ ist eine Fortsetzung von φ_k^σ , er kann also wegen $\mathfrak{D}_\tau \subseteq \mathfrak{B}_\sigma$ zur Definition von φ_k verwendet werden, d. h. φ_k soll für $\mathfrak{B}_\tau$ den durch $\varphi_k'^\tau$ bestimmten Isomorphismus φ_k^τ bedeuten.

Es ist nun leicht zu sehen, daß e_{φ_k} in keinem α_ε^* vorkommt, also auch nicht in α^* . Es ist nach der Voraussetzung über (4) $\mathfrak{B}_\varepsilon \subseteq \mathfrak{B}_\sigma$ für ein geeignet gewähltes $\mathfrak{B}_\sigma$, $\mathfrak{B}_\sigma$ aus (4), $\mathfrak{B}_\varepsilon$ beliebig. Wenn e_{φ_k} in α_ε^* vorkäme, dann müßte $e_{\varphi_k}^\sigma$ in α_σ vorkommen nach den Überlegungen vor (3), φ_k^σ der durch φ_k gegebene Isomorphismus von $\mathfrak{B}_\sigma$ auf Γ_σ . Da $e_{\varphi_k}^\sigma$ nicht in α_σ vorkommt, kommt also e_{φ_k} nicht in α_ε^* und nicht in α^* vor q. e. d.

Aus dem Hilfssatz folgt auch sofort der Satz:

Jedes Ideal α aus $\mathfrak{B}\Gamma$ ist Verengungsideal seines Erweiterungsideales in $\mathfrak{B}\Gamma^*$.

Aus dem Hilfssatz schließt man, daß das Verengungsideal von α^* in $\mathfrak{B}_\varepsilon\Gamma_\varepsilon$ wieder α_ε ist, das Verengungsideal von α^* ist daher gleich $(\dots \alpha_\varepsilon \dots) = \alpha$.

§ 5.

Zur weiteren Untersuchung topologisieren wir die Menge $\{\varphi\}$ aller Isomorphismen von $\mathfrak{B}$ auf Γ . Wir machen $\{\varphi\}$ durch folgende Definitionen zu einem topologischen Raum, der die vier HAUSDORFFschen Umgebungsaxiome erfüllt¹⁰⁾:

Es sei $\mathfrak{B}_\varepsilon$ wieder ein Unterkörper von $\mathfrak{B}$, der endlicher Erweiterungskörper von P ist. Jeder $\mathfrak{B}_\varepsilon$ liefert gerade eine Umgebung $\mathfrak{U}_{\mathfrak{B}_\varepsilon}(\varphi)$ des beliebigen Isomorphismus¹⁾ φ : $\mathfrak{U}_{\mathfrak{B}_\varepsilon}(\varphi)$ besteht aus allen und nur den Isomorphismen, die denselben Isomorphismus von $\mathfrak{B}_\varepsilon$ auf einen Unterkörper von Γ erzeugen wie φ .

Nach § 3 überträgt sich diese Topologie sofort auf die Menge $\mathfrak{P}$ bzw. $\mathfrak{P}^*$ aller Primideale von $\mathfrak{B}\Gamma$ bzw. $\mathfrak{B}\Gamma^*$.

Wir werden ein Ideal in $\mathfrak{B}\Gamma^*$, das Durchschnitt $[\dots \mathfrak{p}_\psi^* \dots]$ einer Menge $\{\mathfrak{p}_\psi^*\}$ von Primidealen ist, abgeschlossen nennen, wenn die Menge $\{\mathfrak{p}_\psi^*\}$ abgeschlossen ist im Sinne unserer Topologie. Nach den Resultaten von § 3 gibt es in $\mathfrak{B}\Gamma^*$ abgeschlossene und nicht abgeschlossene Ideale. Um ein nichtabgeschlossenes Ideal zu konstruieren brauchen wir nur Mengen $\{\psi\}$ von Isomorphismen zu bilden, die nicht abgeschlossen sind, solche gibt es aber, wie man analog wie bei W. KRULL, l. c. § 2, einsieht. Bilden wir dann $[\dots \mathfrak{p}_\psi^* \dots]$, so ist dieses Ideal nicht abgeschlossen.

10) Den Nachweis, daß diese Axiome erfüllt sind, überlegt man sich analog wie bei KRULL l. c.

Für $\mathfrak{J}\Gamma$ gilt aber der Satz:

Zwei Durchschnitte $\alpha = [\dots p_\psi \dots]$ und $\alpha' = [\dots p_{\psi'} \dots]$ ergeben dann und nur dann dasselbe Ideal in $\mathfrak{J}\Gamma$, wenn die abgeschlossene Hülle der Menge $\{\psi\}$ gleich der abgeschlossenen Hülle der Menge $\{\psi'\}$ ist.

Wir beweisen zuerst, daß wenn $\{\psi\}$ die abgeschlossene Hülle von $\{\psi'\}$ ist, $[\dots p_\psi \dots] = \alpha = \bar{\alpha} = [\dots p_{\bar{\psi}} \dots]$ ist. Dazu genügt es zu zeigen, daß $\bar{\alpha}_\varepsilon = \alpha_\varepsilon$ für alle $\mathfrak{J}_\varepsilon$. Daraus folgt dann sofort die eine Hälfte des Satzes.

Die Menge $\{\psi\}$ erzeuge die r Isomorphismen $\psi_1^\varepsilon, \dots, \psi_r^\varepsilon$ von $\mathfrak{J}_\varepsilon$ auf Γ_ε . Wenn $\psi_{r+1}^\varepsilon, \dots, \psi_n^\varepsilon$ die restlichen Isomorphismen sind, so ist also $\alpha_\varepsilon = e_{\psi_{r+1}^\varepsilon} \Gamma_\varepsilon + \dots + e_{\psi_n^\varepsilon} \Gamma_\varepsilon$. Entsprechend für $\bar{\alpha}_\varepsilon$. Wir brauchen daher nur zu zeigen, daß $\{\psi\}$ keine Fortsetzung eines der ψ_{r+i}^ε enthält. Eine solche ψ müßte Häufungspunkt von Isomorphismen ψ sein, es müßte also gegen die Voraussetzung ein ψ geben, das für $\mathfrak{J}_\varepsilon$ denselben Isomorphismus ψ_{r+i}^ε erzeugt wie $\bar{\psi}$.

Ist andererseits die abgeschlossene Hülle $\{\psi\}$ von $\{\psi'\}$ verschieden von der von $\{\psi'\}$, so gibt es z. B. ein $\bar{\psi}$, das nicht Häufungspunkt von Isomorphismen ψ' ist, es gibt also wenigstens einen $\mathfrak{J}_\varepsilon$, für den $\bar{\psi}$ einen Isomorphismus $\bar{\psi}^\varepsilon$ liefert, der von allen ψ'^ε verschieden ist. Dann kommt e_{ψ^ε} wohl in α'_ε , aber nicht in α_ε vor, also $\alpha \neq \alpha'$ q. e. d.

Die abgeschlossenen Untermengen von $\{\varphi\}$ und die Ideale aus $\mathfrak{J}\Gamma$ sind also eineindeutig aufeinander abgebildet. Der Beziehung $\{\varphi\} \supseteq \{\chi\}$ entspricht dabei die Beziehung $[\dots p_\chi \dots] \supseteq [\dots p_\varphi \dots]$ und umgekehrt, dem Durchschnitt zweier abgeschlossenen Mengen entspricht, wie man sich leicht überlegt¹¹⁾, das Vereinigungsideal der entsprechenden Ideale, umgekehrt dem Durchschnitt zweier Ideale die Vereinigungsmenge der abgeschlossenen Mengen, die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie in der Galoisschen Theorie.

Fassen wir die bisherigen Resultate über die Struktur von $\mathfrak{J}\Gamma$ zusammen, so bekommen wir den Hauptsatz:

Jedes Ideal α aus $\mathfrak{J}\Gamma$ ist Durchschnitt von Primidealen $\alpha = [\dots p_\psi \dots]$. Zwei solche Durchschnitte $[\dots p_\psi \dots]$ bzw. $[\dots p_{\psi'} \dots]$ sind dann und nur dann gleich, wenn die abgeschlossenen Hüllen der sie definierenden Mengen von Primidealen gleich sind. Die Primideale von $\mathfrak{J}\Gamma$ und $\mathfrak{J}\Gamma^*$ entsprechen einander eineindeutig, das Erweiterungsideal α^* von $\alpha = [\dots p_\psi \dots]$ in

11) Man betrachte wieder die Verengungsideale in den Ringen $\mathfrak{J}_\varepsilon \Gamma_\varepsilon$.

$\mathfrak{J}\Gamma^*$ hat die Form $\alpha^* = [\dots p_{\psi}^* \dots]$, $\{p_{\psi}^*\}$ die abgeschlossene Hülle von $\{p_{\psi}\}$, und das Verengungsideal von α^* in $\mathfrak{J}\Gamma$ ist wieder α . Es ist also jedes Ideal α Verengungsideal, alle und nur die abgeschlossenen α^* Erweiterungsideale.

Von diesen Behauptungen ist nur noch $\alpha^* = [\dots p_{\psi}^* \dots]$ zu beweisen. Wenn $\alpha^* = [\dots p_z^* \dots]$ ist und $\bar{\alpha} = [\dots p_z \dots]$ gesetzt wird, ist $\bar{\alpha}^* = \alpha^*$. Da $\bar{\alpha}$ auch der Durchschnitt der abgeschlossenen Hülle $\{p_z\}$ der Menge $\{p_z\}$ ist, muß schon $\{p_z\}$ abgeschlossen sein, weil sonst nach § 3 $\alpha^* \subset [\dots p_z^* \dots]$ wäre.

Ist $\mathfrak{J}_\alpha$ Erweiterung unendlichen Ranges von P , so weicht die Struktur von $\mathfrak{J}_\alpha \Gamma_\alpha$ wesentlich von der von $\mathfrak{J}_\varepsilon \Gamma_\varepsilon$ ab, $\mathfrak{J}_\varepsilon$ endliche Erweiterung von P . Wir erwähnen in dieser Beziehung einige aus dem Vorangehenden leicht folgende Tatsachen:

Jedes Ideal in $\mathfrak{J}_\varepsilon \Gamma_\varepsilon$ umfaßt ein einfaches Ideal, in $\mathfrak{J}_\alpha \Gamma_\alpha$ gibt es überhaupt keine einfachen Ideale.

Wir nehmen an, es gibt ein einfaches Ideal α in $\mathfrak{J}_\alpha \Gamma_\alpha$. Dann enthält es ein Element $x \neq 0$, das in einem $\mathfrak{J}_\varepsilon \Gamma_\varepsilon \subset \mathfrak{J}_\alpha \Gamma_\alpha$ liegt, also liegt auch ein Idempotent e^ε aus $\mathfrak{J}_\varepsilon \Gamma_\varepsilon$ in α , also das ganze durch e^ε in $\mathfrak{J}_\varepsilon \Gamma_\varepsilon$ erzeugte Ideal $\mathfrak{b}$. Dieses ist aber nicht einfach (also auch nicht α), wie man so einsieht: Ist $\mathfrak{J}_\varepsilon$ ein echter Oberkörper von $\mathfrak{J}_\varepsilon$, so zerfällt e^ε in $\mathfrak{J}_\varepsilon \Gamma_\varepsilon$ in eine Summe von wenigstens zwei Idempotenten, $e^\varepsilon = e_1^\varepsilon + e_2^\varepsilon$, e_1^ε liegt auch in $\mathfrak{b}$ und erzeugt ein echtes Unterideal von $\mathfrak{b}$, da e_2^ε nicht darin vorkommt.

Wir bezeichnen als Kompositionsreihe eines Ringes $\mathfrak{o}$ eine geordnete Menge von Idealen, die mit $\mathfrak{o}$ beginnt und mit dem Nullideal endigt, in der jedes Ideal Unterideal aller vorangehenden und Oberideal aller nachfolgenden ist und zu der kein Ideal unter Erhaltung dieser Beziehungen hinzugefügt werden kann.

Sowohl die Kompositionsreihen von $\mathfrak{J}\Gamma$ wie die von $\mathfrak{J}\Gamma^*$ sind wohlgeordnet.

Man überlegt das sofort, wenn man die Ideale in der Darstellung als Durchschnitte von Primidealen annimmt. Man kann sich jede Kompositionsreihe so entstanden denken: Es sei $p_1, p_2, \dots, p_\alpha, \dots$ eine Wohlordnung der Primideale. Dann entsteht eine Kompositionsreihe, wenn wir $\alpha_1 = \mathfrak{o}$, $\alpha_\alpha = [\dots p_\beta \dots]$, $\beta < \alpha$, setzen und aus dieser Reihe im Falle $\mathfrak{J}\Gamma$ von den eventuell vorkommenden gleichen Idealen $\alpha_\alpha = \alpha_{\alpha+1} = \dots$ alle bis auf das erste wegstreichen.

Wie aus der Summendarstellung $\sum_{\varphi} e_{\varphi} \gamma_{\varphi}$ für jedes Element aus $\mathfrak{J}\Gamma$ als Element von $\mathfrak{J}\Gamma^*$ folgt, gibt es kein nilpotentes Ele-

ment in $\mathfrak{B}\Gamma$, also besitzt $\mathfrak{B}\Gamma$ das Radikal Null. Es gilt allgemein der Satz:

$\mathfrak{B}$ sei algebraische Erweiterung von P beliebigen Grades. $\mathfrak{B}\Gamma$ ist dann und nur dann einem Unterring eines transzendent vollständig reduziblen Ringes isomorph, wenn $\mathfrak{B}$ algebraische Erweiterung erster Art von P .

Der Beweis folgt sofort daraus, daß $\mathfrak{B}_\epsilon \Gamma_\epsilon$ ein Radikal hat, falls $\mathfrak{B}_\epsilon$ endlicher Erweiterungskörper zweiter Art von P ist¹²⁾, einen solchen muß es aber in $\mathfrak{B}$ geben, falls $\mathfrak{B}$ Erweiterung zweiter Art.

12) Für den Beweis vgl. N_1 S. 91 oder N_2 S. 683.

Zur topologisch-gruppentheoretischen Begründung der Geometrie.

Von

A. Kolmogoroff in Moskau.

Vorgelegt von P. ALEXANDROFF in der Sitzung am 18. Juli 1930.

Ein n -dimensionaler Raum mit konstanter Krümmung (d. h. ein hyperbolischer, euklidischer, elliptischer oder sphärischer Raum) hat bekanntlich eine $\frac{(n+1)n}{2}$ -dimensionale kontinuierliche Gruppe von Bewegungen. Alle anderen bis jetzt bekannten n -dimensionalen geometrischen Gebilde lassen nur eine kleinere Bewegungsfreiheit zu¹⁾. Es liegt die Aufgabe nahe, die Räume mit konstanter Krümmung als die einzigen topologischen Räume mit genügend großer Bewegungsfreiheit zu erhalten. Für diesen Zweck betrachten wir einen topologischen Raum R und eine Gruppe Γ von eindeutigen stetigen Abbildungen von R auf sich. Um eine gewisse Ähnlichkeit zwischen der Gruppe Γ und einer Bewegungsgruppe zu erreichen, ist es natürlich zu verlangen, daß die Abbildungen aus Γ in ihrer Gesamtheit gleichmäßig stetig sind:

Bedingung I. Für jedes Punktepaar (x, y) und jede Umgebung $U(y)$ existieren zwei solche Umgebungen $V(x)$ und $W(y)$, daß bei jeder Abbildung aus Γ , die mindestens einen Punkt von $V(x)$ in $W(y)$ abbildet, das ganze Bild von $V(x)$ in $U(y)$ liegt²⁾.

Im Falle eines metrisierbaren und im Kleinen kompakten Raumes R ist I die notwendige und hinreichende Bedingung für die Möglichkeit in R eine solche Metrik (Entfernungsfunktion) einzuführen, daß alle Abbildungen von Γ die Entfernungen von je

1) Eine merkwürdige Ausnahme bilden im eindimensionalen Falle die Solenoide von VAN DANTZIG; siehe Fund. Math., 15 (1929) S. 102—125.

2) Diese Definition der gleichmäßigen Stetigkeit eines Systems von Abbildungen in der Nähe eines Punktepaares (x, y) scheint mir auch im allgemeinen Falle der Abbildungen eines Raumes R in einen anderen R' ein gewisses Interesse darzubieten.

zwei Punkten invariant lassen, d. h. kongruente Abbildungen werden³⁾. Wir betrachten weiter nur diesen einfachsten Fall:

Bedingung II. R ist metrisierbar und im Kleinen kompakt.

Bedingung III. R ist zusammenhängend.

Bedingung IV. Γ ist transitiv⁴⁾.

Die Abbildungen aus Γ , welche einen Punkt x festhalten, bilden eine Untergruppe Γ_x der Drehungen um den Punkt x . Wir bezeichnen die Menge aller Bildpunkte eines Punktes y bei den Abbildungen aus Γ_x mit $S(x/y)$ und nennen sie eine Sphäre um x . Wenn z auf $S(x/y)$ liegt, fallen $S(x/y)$ mit $S(x/z)$ zusammen. Im folgenden bezeichnen wir die Sphären mit dem Zentrum x einfach mit $S(x)$.

Bedingung V. Von je zwei verschiedenen Sphären $S'(x)$ und $S''(x)$ mit dem gemeinsamen Zentrum x ist die eine durch die andere vom Zentrum getrennt.

Mit Hilfe der Bedingungen I—V kann man zeigen, daß in R eine bei den Abbildungen aus Γ invariante konvexe⁵⁾ Entfernungsfunktion $\varrho(x, y)$ eingeführt werden kann. Dabei wird durch Γ diese konvexe Entfernungsfunktion eindeutig bis auf einen konstanten Faktor bestimmt. Wenn R eindimensional ist, so folgt aus I—V, daß R der gewöhnlichen Kreislinie oder der Geraden homöomorph ist. Dabei kann man R auf den Kreis oder auf die Gerade so abbilden, daß Γ in die Gruppe der Rotationen und Spiegelungen übergeht. Es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß auch im allgemeinen Falle der Raum R unter den Bedingungen I—V notwendig zu einem endlich-dimensionalen Raume mit konstanter Krümmung homöomorph ist. Aber um die vollständige Gruppe der Bewegungen, oder der Bewegungen und Spiegelungen zu erhalten, reichen die

3) Im Falle eines kompakten Raumes R definiert man eine solche Entfernungsfunktion $\varrho^*(x, y)$ als die obere Grenze von $\varrho(x', y')$ für alle Bilder (x', y') des Punktepaars (x, y) bei den Abbildungen aus Γ ; dabei ist $\varrho(x, y)$ eine beliebige Entfernungsfunktion in R .

4) Die Solenoide von VAN DANTZIG genügen den Bedingungen I—IV; man könnte aber die Bedingung III durch eine stärkere ersetzen (welche für die Solenoiden nicht gilt):

Bedingung III'. Der Raum R ist zusammenhängend und im Kleinen zusammenhängend.

Die Bedingungen I, II, III', IV sind z. B. für die Bewegungsgruppe eines gewöhnlichen Kreiszylinders erfüllt. Es entsteht die Frage, ob unter diesen Bedingungen R notwendig eine Mannigfaltigkeit ist.

5) Man sagt, daß $\varrho(x, y)$ konvex ist, wenn für je zwei Punkte x und y mindestens ein Punkt z mit $\varrho(x, y) = 2\varrho(x, z) = 2\varrho(y, z)$ vorhanden ist.

Bedingungen I—V nicht aus: schon in dem vierdimensionalen euklidischen Raume existiert eine Bewegungsgruppe, welche den Bedingungen I—V genügt, und nur siebendimensional ist ⁶⁾.

Bei jeder Abbildung aus Γ_x geht die Sphäre $S(x)$ mit dem Zentrum x in sich selbst über. Diese Abbildungen von $S(x)$ auf sich bilden eine Gruppe $\Gamma\{S(x)\}$. Für jeden Punkt y auf $S(x)$ definiert man jetzt die Gruppe der Drehungen $\Gamma_y\{S(x)\}$ der Sphäre $S(x)$ um den Punkt y . Die Menge aller Bildpunkte eines auf $S(x)$ liegenden Punktes z bei den Abbildungen aus $\Gamma_y\{S(x)\}$ bezeichnen wir $S(x, y/z)$ oder kurz $S(x, y)$ und nennen sie eine Sphäre zweiter Ordnung. Allgemein, wenn eine Sphäre n -ter Ordnung $S(x_1, x_2, \dots, x_n)$ und die Gruppe $\Gamma\{S(x_1, x_2, \dots, x_n)\}$ gegeben sind, definiert man in analoger Weise für jeden Punkt y auf $S(x_1, x_2, \dots, x_n)$ die Gruppe der Drehungen $\Gamma_y\{S(x_1, x_2, \dots, x_n)\}$, sowie die Sphären $n+1$ -er Ordnung $S(x_1, x_2, \dots, x_n, y/z)$ oder kurz $S(x_1, x_2, \dots, x_n, y)$ und schließlich die Gruppen $\Gamma\{S(x_1, x_2, \dots, x_n, y)\}$.

Bedingung V'. Von je zwei verschiedenen Sphären $S'(x_1, x_2, \dots, x_n)$ und $S''(x_1, x_2, \dots, x_n)$ wird die eine durch die andere vom Zentrum x_n in $S(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}/x_n)$ getrennt.

Wenn eine Sphäre $S(x_1, x_2, \dots, x_n)$ nulldimensional ist, wird die Bedingung V' für die Sphären von höheren Ordnungen, welche in $S(x_1, x_2, \dots, x_n)$ liegen, inhaltslos; man kann beweisen, daß in Wirklichkeit unter den Bedingungen I—IV und V' alle Sphären von genügend hoher Ordnung nulldimensional sind. Folglich existieren auch eindimensionale Sphären, welche notwendig mit den gewöhnlichen Kreisen homöomorph sind. Mit Hilfe eines Induktionsverfahrens erhält man endlich den

Hauptsatz: Unter den Bedingungen I, II, III, IV, V' ist R mit einem endlichdimensionalen Raume von konstanter Krümmung homöomorph und läßt sich auf denselben so abbilden, daß Γ in die volle Gruppe der Bewegungen und Spiegelungen übergeht.

6) Diese Gruppe entspricht der unimodularen Gruppe der linearen Quaternionssubstitutionen: $x' = ax + b$, $|a| = 1$.

Über geschlossene Cantorsche Mannigfaltigkeiten.

Von

Paul Alexandroff in Moskau.

Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juli 1930.

§ 1.

Die geschlossenen Kurven wurden von SCHOENFLIES als solche Kontinua eingeführt, die die Ebene in zwei Gebiete zerlegen und als gemeinsame Begrenzung dieser beiden Gebiete auftreten. BROUWER zeigte ferner¹⁾, daß es — damals völlig unerwarteterweise — auch solche Kontinua gibt, welche die Ebene in mehr als zwei Gebiete zerlegen und die gemeinsame Begrenzung aller dieser Gebiete bilden. Es erscheint also angebracht, etwa unter dem Namen der (ebenen) BROUWERSCHEN geschlossenen Kurven solche (ebene) Kontinua zu betrachten, die als gemeinsame Begrenzung aller (und zwar mindestens zweier) Gebiete, in die sie die Ebene zerlegen, auftreten. Es läßt sich leicht zeigen, daß die BROUWERSCHEN geschlossenen Kurven unter allen ebenen Kontinuen dadurch charakterisiert sind, daß sie die Ebene zerlegen und kein echtes Teilkontinuum von der gleichen Eigenschaft enthalten.

In der Ebene wurde man auf die Weise mit dem Problem der geschlossenen Kurve fertig. Wenn man aber die Geschlossenheit als eine gestaltliche Eigenschaft der Kurve selbst (und nicht als eine Eigenschaft ihrer Lage in der Ebene) betrachtet, hat man eine innere topologische Eigenschaft der Kurve zu finden, welche im Falle der ebenen Kurven mit der Geschlossenheit im obigen nicht invariant definierten Sinne äquivalent ist. Dieses Problem — und das ist das Problem der geschlossenen Kurve in einer wirklich allgemeinen Fassung — wurde ebenfalls von BROUWER gelöst in einer kurzen Note²⁾, die die heute

1) Math. Ann. 68 (1910) S. 422—434.

2) Math. Ann. 72 (1912) S. 422—425.

weit ausgebildete Theorie der Lage-Eigenschaften allgemeiner abgeschlossener Mengen eröffnet hatte.

Im n -dimensionalen Fall hat man zunächst die analoge Sachlage: eine abgeschlossene Menge im n -dimensionalen Raum ist als eine geschlossene $n-1$ -dimensionale Hyperfläche zu betrachten, wenn sie als die gemeinsame Begrenzung sämtlicher (und zwar mindestens zweier) Gebiete auftritt, in die sie den Raum zerlegt, oder, was auf dasselbe hinauskommt, wenn zwar die Menge selbst, jedoch keine ihre echte Teilmenge den Raum zerlegt. Diese Eigenschaft läßt sich invariant charakterisieren und dabei auf unendlichviele verschiedene Weisen: m. a. W., es gibt unendlichviele topologische Invarianten von abgeschlossenen Mengen, welche im Falle, wenn die betreffende Menge im n -dimensionalen Raume liegt, alle darauf hinauskommen, daß sie eine $n-1$ -dimensionale BROUWERSche geschlossene Hyperfläche ist.

Diese Mehrdeutigkeit erklärt sich leicht, wenn man die Zerlegungseigenschaften als Spezialfall der Verschlingungseigenschaften betrachtet und folgende Frage stellt: Was sind die Bedingungen dafür, daß es zu einer r -dimensionalen abgeschlossenen Menge F im R^n einen $n-r-1$ -dimensionalen Zyklus gibt, welcher in $R^n - F$ liegt und mit F verschlungen ist (d. h. in $R^n - F$ nicht berandet). Wenn man solche invariante Bedingungen hat und dann verlangt, daß F ihnen in irreduzibler Weise entspricht (d. h. daß F und keine echte abgeschlossene Teilmenge von F diese Bedingungen erfüllt), erhält man die r -dimensionalen geschlossenen Gebilde im n -dimensionalen Raum. Nun kann man aber die Berandung (also auch die Verschlingung) in unendlichvielen verschiedenen Weisen verstehen und zwar etwa:

- 1) als eine einfache (orientierte) Berandung im gewöhnlichen Sinne der kombinatorischen Topologie („starke“ Berandung);
- 2) als eine Berandung mit Division („schwache“ Berandung);
- 3) als eine Berandung modulo m ($m \geq 2$).

Dementsprechend wird man sagen müssen, daß ein Zyklus Γ^{n-r-1} in $R^n - F$ mit F schwach bzw. stark bzw. modulo m verschlungen ist, wenn er in $R^n - F$ keinen Komplex stark bzw. schwach bzw. mod m berandet. Die Bedingungen dafür, daß es zu einer Menge $F < R^n$ einen mit ihr mod m verschlungenen $n-r-1$ -dimensionalen Zyklus gibt, sind in einer Arbeit von mir enthalten³⁾; das analoge Resultat für starke Verschlingungen ent-

3) Diese Nachrichten, 25. Nov. 1927; (dortselbst wird nur der Fall $m = 2$ betrachtet; dieselben Überlegungen gelten aber wörtlich auch für ein beliebiges m).

nimmt man den LEFSCHETZschen Untersuchungen⁴⁾. Die Bedingung für die Existenz eines mit der gegebenen abgeschlossenen Menge schwach verschlungenen Zyklus wird in der vorliegenden Note gegeben.

§ 2.

Bekanntlich versteht man unter einem zur Menge gehörenden Simplex (kurz: einen Simplex in F) ein Simplex, dessen Eckpunkte Punkte von F sind⁵⁾. Dabei ist eigentlich das Simplex selbst nur als das System seiner Eckpunkte zu verstehen. Ein Simplex ist ein δ -Simplex, wenn sein Durchmesser $< \delta$ ist. Ein zur Menge F gehörender Komplex (ein Komplex in F) ist ein Komplex, welcher aus zu F gehörenden Simplexen aufgebaut ist. Er ist ein δ -Komplex, wenn seine Simplexe δ -Simplexe sind. Die Begriffe der Orientierung, der Berandung, des Zyklus lassen sich wie üblich einführen. Ein δ -Zyklus ist in F ε -homolog Null, wenn er Rand eines ε -Komplexes in F ist. Die Negation davon ist, daß jeder Komplex in F , welcher durch den gegebenen Zyklus berandet wird, mindestens ein Simplex enthält, welches $\geq \varepsilon$ ist. Dabei hat man wieder starke bzw. schwache Berandungen (ohne bzw. mit Division) bzw. Berandungen mod m zu unterscheiden.

§ 3.

Wir sagen jetzt, daß in F Zyklen einer bestimmten Kategorie (z. B. r -dimensionale Zyklen modulo Null⁶⁾, oder r -dimensionale Zyklen modulo eines festen $m \geq 2$, oder endlich r -dimensionale Zyklen nach einem variablen Modul, d. h. r -dimensionale Zyklen, von denen jeder ein Zyklus nach einem, sich von Zyklus zu Zyklus änderndem Modul ≥ 2 ist), wesentlich auftreten, wenn man ein $\alpha > 0$ und zu jedem $\varepsilon > 0$ einen ε -Zyklus Γ der betreffenden Kategorie angeben kann, welcher in F keiner α -Homologie genügt. Dabei sind die Homologien stets in dem Sinn zu verstehen, in dem Γ als Zyklus definiert ist (d. h. nach dem entsprechenden Modul; wenn der Modul Null ist, sind Homologien mit Division gemeint).

Wenn in F Zyklen einer bestimmten Sorte wesentlich auftreten, so lassen sich aus ihnen auch gleichmäßig unberan-

4) Ann. of Math. 29 (1928) S. 232.

5) Vgl. BROUWER, a. a. O.⁽²⁾, ALEXANDROFF, Math. Ann. 96 (1926) S. 489, VIETORIS, Math. Ann. 97 (1927) S. 454 u. f.

6) Ein Zyklus modulo 0 ist ein orientierter Zyklus im gewöhnlichen Sinne des Wortes.

dende Zyklusfolgen bilden, d. h. Folgen von unendlich fein werdenden⁷⁾ Zyklen der gegebenen Kategorie, die bei einem festen α sämtlich α -unberandend sind. Man kann überdies voraussetzen, daß die Zyklen einer solchen Folge, als Punktmengen (etwa als Mengen ihrer Eckpunkte) betrachtet, gegen eine echte oder unechte abgeschlossene Teilmenge von F im gewöhnlichen topologischen Sinne konvergieren. Dabei ist zu bemerken, daß wenn in keiner echten Teilmenge von F Zyklen der gegebenen Art wesentlich auftreten, eine gleichmäßig unberandende Zyklusfolge nur gegen die ganze Menge F konvergieren kann. Folgende Definition erscheint also als berechtigt: wir sagen, F läßt sich durch Zyklen einer bestimmten Art approximieren, wenn in F und in keiner echten Teilmenge von F Zyklen dieser Art wesentlich auftreten.

Es ist nun leicht zu zeigen, daß jede gleichmäßig unberandende Folge von r -dimensionalen Zyklen nach einem festen Modul m einen Vollzyklus⁸⁾ nach diesem Modul enthält, welcher in F nicht berandet, woraus wiederum die Existenz eines mit F verschlungenen $n-r-1$ -dimensionalen Zyklus folgt⁹⁾. Ebenso folgt aus der Existenz einer gleichmäßig unberandenden Folge von Zyklen modulo Null die Existenz eines nicht berandenden r -dimensionalen LEFSCHETZ-Zyklus in F , also eines mit F stark-verschlungenen $n-r-1$ -dimensionalen Zyklus in $R^n - F$ ¹⁰⁾. Da aus den bekannten Dualitätssätzen¹¹⁾ auch die Umkehrung dieser Behauptungen folgt, können wir zusammenfassend sagen: In $R^n - F$ existiert dann und nur dann ein mit F stark bzw. modulo m verschlungener $n-r-1$ -dimensionaler Zyklus, wenn in F r -dimensionale Zyklen modulo Null, bzw. modulo m wesentlich auftreten.

§ 4.

Hauptsatz. Es sei $\dim F = r$. Dann und nur dann existiert in $R^n - F$ ein dortselbst nicht berandender $n-r-1$ -dimensionaler Zyklus, wenn in F r -dimensiono-

7) Eine Folge von unendlich fein werdenden Zyklen ist eine Folge von δ_k -Zyklen mit $\lim \delta_k = 0$.

8) Vgl. ALEXANDROFF, „Gestalt und Lage abgeschlossener Mengen“, Ann. of Math. 30 (1928) S. 101–187, Kap. IV, sowie die dort enthaltenen Hinweise auf BROUWER und VIETORIS.

9) ALEXANDROFF, a. a. O. (8).

10) LEFSCHETZ, a. a. O. (4).

11) ALEXANDROFF und LEFSCHETZ, a. a. O. (8) und (4).

nale Zyklen nach variablem Modul wesentlich auftreten.

Beweis. Zunächst ist bekannt und leicht beweisbar, daß wenn in einem Komplex K ein nicht berandeter Zyklus gegeben ist, man ein $m \geq 2$ finden kann, so daß dieser Zyklus modulo m nicht berandet. Wenn $U_1, U_2, \dots, U_k, \dots$ eine Folge sich auf F zusammenziehender Polyederumgebungen, Z^{n-r-1} ein außerhalb von U_1 gelegener in $R^n - F$ nicht berandeter Zyklus und m_k eine ganze Zahl ist, derart, daß Z^{n-r-1} in $R^n - U_k$ modulo m_k nicht berandet, also mit einem bestimmten Z_k^r aus U_k mod m_k verschlungen ist, so ist keiner der Zyklen Z_k^r in U_1 homolog Null (denn jeder von Z_k^r berandete Komplex muß ja mit Z^{n-r-1} gemeinsame Punkte haben). Durch eine mit $\frac{1}{k}$ unendlich klein werdende Verschiebung der Eckpunkte der Z_k^r erreicht man, daß die Z_k^r (die man sich in mit wachsendem k unendlich fein werdenden Simplicialzerlegungen zu denken hat) Zyklen in F sind. Wenn man ferner mit α die Entfernung zwischen F und $R^n - U_1$ bezeichnet, genügt keiner der Zyklen Z_k^r einer α -Homologie in F . Die Z_k^r bilden also eine gleichmäßig unberandende Zyklenfolge nach variablem Modul, womit die erste Hälfte des Satzes bewiesen ist.

Um den Beweis der zweiten Hälfte zu erbringen, betrachte man eine gleichmäßig unberandende Folge

$$(1) \quad Z_1^r, Z_2^r, \dots, Z_k^r, \dots$$

von Zyklen in F , wobei Z_k^r ein Zyklus mod $m_k \geq 2$ ist. Es gibt sodann eine feste Polyederumgebung U von F derart, daß keiner der Zyklen Z_k^r in U berandet. Infolgedessen gibt es zu jedem Z_k^r einen mit ihm mod m_k verschlungenen Zyklus (mod m_k), etwa Z_k^{n-r-1} , in $R^n - U$. Wir dürfen dabei annehmen, daß alle Z_k^{n-r-1} zu einer festen Simplicialzerlegung $\mathfrak{z}$ des R^n gehören. Nun wählen wir zu jedem Z_k^{n-r-1} einen durch ihn im R^n berandeten Komplex Q_k^{n-r} , der ebenfalls aus den Simplexen derselben festen Raumzerlegung $\mathfrak{z}$ aufgebaut ist. Da man dabei die Komplexe Q_k^{n-r} innerhalb eines festen Würfels wählen kann, darf man voraussetzen, daß in den Q_k^{n-r} insgesamt nur eine endliche Anzahl verschiedener Simplexe (der Dimensionszahlen $0, 1, \dots, n-r$) auftritt.

Auf Grund eines leicht beweisbaren¹²⁾ dimensionstheoretischen

12) Vgl. die ausführliche Darstellung, die in den Mathematischen Annalen erscheint.

Satzes kann man unter der Anwendung der sogenannten ε -Modifikationen¹³⁾ sämtliche in den Q_k^{n-r} auftretenden Simplexe der Dimensionen $n-r-1$ durch zu F fremde Bausteine¹³⁾ ersetzen. Es seien dies für die Dimension s

$$B_1^s, B_2^s, \dots, B_{\alpha_s}^s,$$

wobei der Baustein B_i^s dem Simplex T_i^s entspricht und sich von ihm weniger als um ein von uns vorzuschreibendes ε unterscheidet. Dieser Übergang von Simplexen zu Bausteinen geschieht unter der Wahrung sämtlicher Berandungsrelationen, d. h. aus der Berandung

$$T_i^s \rightarrow c_{i,s}^j T_j^{s-1}$$

folgt die Berandung

$$B_i^s \rightarrow c_{i,s}^j B_j^{s-1}.$$

Die Ränder der Bausteine sind dabei orientierte Zyklen modulo Null. Wenn $T_i^{n-r} \rightarrow c^j T_j^{n-r-1}$ ist, so ist auch $\Gamma_i^{n-r-1} = c^j B_j^{n-r-1}$ ein Zyklus, und man kann dabei einen von ihm berandeten Komplex B_i^{n-r} so wählen, daß er sich von T_i^{n-r} ebenfalls weniger als um ε unterscheidet; er hat aber im allgemeinen mit F gemeinsame Punkte. Die B_i^{n-r} heißen ebenfalls $(n-r)$ -dimensionale Bausteine; durch diese ersetze man die T_i^{n-r} . Auf diese Weise wird jeder Q_k^{n-r} durch einen von ihm weniger als um ε verschiedenen Komplex Q_k^{n-r} ersetzt, dessen Elemente die oben genannten Bausteine sind. Der Rand von Q_k^{n-r} mod m_k ist ein von Z_k^{n-r-1} wenig verschiedener Zyklus (mod m_k) Z_k^{n-r-1} ; dabei kann man ε so klein wählen, daß die Z_k^{n-r-1} zu den Z_k^r in denselben Verschlingungsverhältnissen stehen, wie die Z_k^{n-r-1} . Von nun an bezeichnen wir die Z_k^{n-r-1} bzw. die Q_k^{n-r} wiederum mit Z_k^{n-r-1} bzw. Q_k^{n-r} . Wir betrachten nur so große k , daß alle höchstens $n-r-1$ -dimensionalen Bausteine zu den Z_k^r fremd sind und bemerken, daß die Schnittzahl mod m_k von Q_k^{n-r} und Z_k^r , $\chi(Q_k^{n-r}, Z_k^r)$, von Null verschieden ist. Da $\chi(Q_k^{n-r}, Z_k^r)$ gleich der algebraischen Summe der Schnittzahlen $\chi(B_i^{n-r}, Z_k^r)$, erstreckt über alle in Q_k^{n-r} vorkommenden B_i^{n-r} , ist, und da es nur endlich viele verschiedene Bausteine gibt, existiert mindestens ein Baustein B^{n-r} , der mit unendlich-vielen Z_k^r eine (mod. der entsprechenden m_k) von Null verschiedene Schnittzahl hat. Der Rand Γ^{n-r-1} dieses Bausteines, der ja zu F und zu allen soeben erwähnten Z_k^r fremd ist, ist somit mit den genannten Z_k^r

13) ALEXANDROFF, diese Nachrichten, 6. Juli 1928, § 5.

nach den entsprechenden m_k verschlungen. Daraus folgt, daß jeder von Γ^{n-r-1} berandete Komplex K^{n-r} mit unendlich vielen Z_k^r gemeinsame Punkte hat, so daß K^{n-r} auch mit dem zu F gehörenden topologischen Limes der Z_k^r einen nicht leeren Durchschnitt haben muß. Da dies für jeden $K^{n-r} \rightarrow \Gamma^{n-r-1}$ zutrifft, berandet Γ^{n-r-1} in $R^n - F$ nicht, w. z. b. w.

Bemerkung I. Aus dem soeben geführten Beweis folgt, daß man den Zyklus Γ^{n-r-1} stets beliebig klein wählen kann.

Bemerkung II. Bei dem Beweise des Hauptsatzes wurde auch folgendes gezeigt: Zu jeder gleichmäßig unberandenden Zyklensfolge

$$(1) \quad Z_1^r, Z_2^r, \dots, Z_k^r, \dots$$

nach variablem Modul m_k gibt es einen orientierten Polyederzyklus Γ^{n-r-1} in $R^n - U$ (U ist eine passend gewählte Umgebung von F), so daß Z_k^r mit Γ^{n-r-1} modulo m_k verschlungen sind. Auch umgekehrt kann man zu jedem Zyklus Γ^{n-r-1} in $R^n - U$ eine gleichmäßig unberandende Zyklensfolge (1) in F konstruieren, deren Elemente mit Γ^{n-r-1} verschlungen sind.

Bemerkung III. Es liegt nahe zu sagen, daß eine Folge von unendlich fein werdenden¹⁴⁾ Zyklen

$$Z_1^r, Z_2^r, \dots, Z_k^r, \dots$$

in F homolog Null ist, wenn Z_k^r Rand eines ε_k -Komplexes in F und $\lim \varepsilon_k = 0$ ist. Dabei ist wiederum die Berandung in demselben Sinne zu verstehen, in welchem Z_k^r ein Zyklus ist (wenn insbesondere Z_k^r ein Zyklus modulo Null ist, ist Berandung mit Division gemeint).

Man beweist nun mit den üblichen Methoden¹⁴⁾ folgenden „verallgemeinerten PHRAGMEN-BROUWERSCHEN Satz“:

Wenn $F = F' + F''$ ist und man in $R^n - F$ einen mit F verschlungenen Zyklus hat, welcher sowohl in $R^n - F'$, als auch in $R^n - F''$ berandet, so gibt es in der Durchschnittsmenge $F' \cdot F''$ eine $r-1$ -dimensionale Zyklensfolge, welche in $F' \cdot F''$ eine gleichmäßig unberandende Folge ist, während sie sowohl in F' als auch in F'' berandet. Insbesondere ist natürlich $\dim F' \cdot F'' \geq r-1$.

Dabei ist die erwähnte Zyklensfolge eine Zyklensfolge nach variablem Modul, bzw. nach dem Modul Null bzw. nach einem Modul $m \geq 2$, je nachdem man eine schwache bzw. eine starke

14) ALEXANDROFF, a. a. O. (6) S. 178.

Verschlingung bzw. eine Verschlingung modulo m hat. In allen Fällen ist aber natürlich $\dim F' \cdot F'' \geq r-1$.

Aus dem soeben formulierten Satz folgt unmittelbar:

Wenn F sich durch r -dimensionale Zyklen (mod m , mod 0 oder nach variablen Modul) approximieren läßt, so hat jede Teilmenge, durch welche F zerlegt wird, eine Dimension $r-1$. Falls also $\dim F = r$ ist, so ist F eine r -dimensionale Cantorsche Mannigfaltigkeit.

§ 5.

Durch die letzteren Überlegungen ist folgende Definition gerechtfertigt:

Jede r -dimensionale abgeschlossene Menge, die sich durch r -dimensionale Zyklen nach variablem Modul approximieren läßt, heißt schlechtweg eine r -dimensionale geschlossene Cantorsche Mannigfaltigkeit. Wenn sich die Menge durch Zyklen nach einem festen Modul approximieren läßt (der gleich 0 oder einer ganzen Zahl $m \geq 2$ ist), so liegt eine nach diesem Modul geschlossene Cantorsche Mannigfaltigkeit vor.

Das Ergebnis der vorliegenden Untersuchung läßt sich sodann wie folgt aussprechen:

Unter allen r -dimensionalen abgeschlossenen Mengen des R^n sind die schlechtweg geschlossenen Cantorschen Mannigfaltigkeiten durch die Gesamtheit der folgenden beiden Eigenschaften charakterisiert:

1) *es gibt einen $n-r-1$ -dimensionalen Polyederzyklus in $R^n - F$, welcher dortselbst nicht berandet;*

2) *wenn F' eine echte abgeschlossene Teilmenge von F und Γ ein $n-r-1$ -dimensionaler Zyklus in $R^n - F'$ ist, so berandet Γ in $R^n - F'$.*

Die modulo 0 geschlossenen Cantorschen Mannigfaltigkeiten werden in analoger Weise charakterisiert, nur sind dann die Berandungen mit Division zu verstehen. Für die modulo m geschlossenen Cantorschen Mannigfaltigkeiten sind die Berandungen modulo m zu verstehen.

Für $n-1$ -dimensionale Teilmengen des R^n fallen alle diese Begriffe zusammen: die Cantorschen Mannigfaltigkeiten, die in irgendeinem der hier angegebenen Sinne geschlossen sind, sind nichts anderes, als Kontinua, die den Raum zerlegen und als gemeinsame Begrenzung aller Gebiete, in die sie den Raum zerlegen, auftreten.

Über die Lage des „rhombischen Schnittes“ im Anorthit und die Benutzung derartiger irrationaler Zusammensetzungsflächen von Krystallzwillingen als geologische Thermometer.

Von

O. Mügge.

Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juli 1930.

Bei einfachen Schiebungen der zweiten Art mit den Elementen

$$\sigma_1 = [010], K_2 = (010)$$

werden die Indices $(h_1 k_1 l_1)$ der i. A. irrationalen Zusammensetzungsfläche und Gleitfläche K_1

$$(I) \quad h_1 : k_1 : l_1 = a \cdot \cos \gamma : 0 : c \cdot \cos \alpha$$

worin α der Winkel der Axen Y und Z , γ der Winkel der Axen X und Y im positiven Octanten (vorn, rechts, oben) sind.

Bei gewachsenen Zwillingen nach einer rationalen Zwillingsaxe σ_1 kennt man i. A. nur diese Axe; Andeutungen dafür, daß auch bei ihnen eine Fläche außerhalb der Zone von σ_1 eine Rolle spielt, kann man aber bei vielen darin sehen, daß ihre Zusammensetzungsfläche trotz ihrer Irrationalität in der Zone der Zwillingsaxe immer dieselbe bestimmte Lage hat. So ist es auch bei den nach $[010]$ verzwillingten Plagioklasen, wo die Zusammensetzungsfläche so in der Zone der Zwillingsaxe liegt, wie es sein müßte, wenn sie durch eine einfache Schiebung mit den Elementen $\sigma_1 = [010]$, $K_2 = (010)$ entstanden wären. Bei den Zwillingen der Plagioklase nach diesem sog. „Periklingesetz“ wird diese besondere Rolle der Fläche (010) dadurch noch auffallender, daß die Lage von K_1 bei sämtlichen Plagioklasen sich in der Tat nach Maßgabe der Formel (I) mit den Werten von γ , α , a und c ändert und ferner dadurch, daß damit die Rolle der zweiten rationalen Kreisschnittsebene K_2 einer Fläche zugewiesen wird nach der

diese selben Plagioklase fast stets ebenfalls verzwillingt sind, ein Verhältnis, das dem der besonders häufigen reciproken einfachen Schiebungen bei pseudosymmetrischen Krystallen entspricht.

Bei den Plagioklaszwillingen nach [010] wird zur Kennzeichnung der Lage der Zusammensetzungsfläche gewöhnlich der Winkel σ benutzt, den ihre Spur auf (010) mit der Spur von (001) bildet¹⁾. Für diesen Winkel besteht die Beziehung

$$(II) \quad \text{ctg } \sigma = \text{ctg } \beta - \frac{\cos \alpha}{\cos \gamma \cdot \sin \beta}$$

worin β der Winkel der Axen X und Z ist.

Wenn $\gamma = 90$ ist, geht also der von G. VOM RATH (1876) so benannte „Rhombische Schnitt“, d. i. die Zusammensetzungsfläche der Periklinzwillinge, parallel (001); dreht sich aber vom Albit bis zum Anorthit um nicht weniger wie rd. 60° , obwohl die Änderungen von α , β und γ nur für γ den Betrag von 4° etwas überschreiten; es liegt das daran, daß die Werte von γ und α in der Nähe von 90° bleiben.

Die Frage, ob σ genau die von den Winkeln der krystallographischen Axen der jeweiligen Plagioklasmischung geforderte Größe hat, ist bisher nicht befriedigend beantwortet, weil sowohl diese Axenwinkel wie auch σ für die meisten Mischungen nicht hinreichend genau festgestellt werden konnten. Zwar hat WÜLFING aus seinen und seiner Schüler genauen Messungen Werte abgeleitet, die einfachere Beziehungen zwischen den geometrischen Konstanten und der chemischen Mischung aufweisen als die früheren, aber sie sind abgeleitet unter Benutzung der beobachteten Werte von σ unter Voraussetzung der Beziehung (II). Eine Prüfung, ob σ wirklich der Beziehung (II) folgt, läßt sich bisher nur für die dem Anorthit nahestehenden Mischungen ausführen, weil hier die Axenwinkel an den ausgezeichneten Krystallen vom Vesuv unabhängig von σ mit der erforderlichen Genauigkeit ermittelt sind.

Aber schon gelegentlich der Neubearbeitung der ROSENBUSCH'schen Physiographie fielen die großen Unterschiede der für σ auch bei Anorthit angeblich gleicher Zusammensetzung angegebenen Werte auf, ebenso, daß für die Krystalle vom Vesuv der von VOM RATH angegebene Wert seitdem anscheinend nicht wieder gemessen ist, obwohl er mit dem berechneten nicht besonders gut

1) Nur durch einen ungünstigen Zufall ist, zu einer Zeit wo man den Zusammenhang mit der Zusammensetzungsfläche K_1 noch nicht kannte, für die Schiebungsrichtung auch der Buchstabe σ gewählt.

übereinstimmt. Da die hiesige Sammlung dank SARTORIUS v. WALTERSHAUSEN über eine größere Anzahl loser Krystalle dieses Vorkommens verfügt, wurde eine genauere Bestimmung von σ versucht. Dazu kamen nur Krystalle mit feinen scharfen Lamellen nach [010] zur Verwendung und zwar wurde σ nicht nur auf (010) gemessen, sondern auch aus der Spur der Lamellen auf andern Krystallflächen unter der Voraussetzung berechnet, daß die Zusammensetzungsfläche in der Zone der ($h\ 0\ l$) liegt, was berechtigt erscheint, da es in keinem Falle möglich war ihre Spur auf eine solche zu verfolgen.

(Siehe Tabelle I auf folgender Seite.)

Aus der Tabelle ergibt sich die überraschende Tatsache, daß der rhombische Schnitt an den Anorthiten vom Vesuv nicht die nach (II) geforderte Lage hat. σ ist nach sämtlichen Messungen zu klein und zwar im Maximum um rd. 4° , im Minimum um $1\frac{1}{2}^\circ$. Es berechnet sich nämlich nach KRATZERT $\sigma = 17^\circ 9'2''$.

Die Abweichungen von der nach (II) errechneten Lage sind so groß, daß sie durch Ungenauigkeiten der Messung (die natürlich erheblich größer sind als bei Messungen der Flächenwinkel an den gut ausgebildeten Krystallen) nicht erklärt werden können. Man muß also nach der Ursache fragen, die die Einseitigkeit und Größe der Abweichung vom theoretischen Wert veranlaßt, sie müßte zugleich für die beträchtlichen, die Einstellungsfehler ebenfalls überschreitenden Abweichungen verantwortlich gemacht werden, die an den in der Tabelle aufgeführten verschiedenen Krystallen sich bemerklich machen.

Man wird daran denken, daß die chemische Zusammensetzung der benutzten Anorthite von der angenommenen, (97,1% An) abweichen kann. Es ist daher an den in der Tab. I aufgeführten Krystallen, soweit sie dazu geeignet waren, die Dichte nach der Schwebemethode ermittelt (Tabelle II).

(Siehe Tabelle II auf S. 223.)

Schließt man die mit * versehenen Messungen aus, so führen die übrigen, darunter namentlich auch die am Kryst. XIII, an dem die kleinsten Werte von σ ermittelt waren, nach dem sonst ermittelten Zusammenhang zwischen Dichte und chemischer Zusammensetzung auf 92,7—94,5 Mol. % An (wenn man zwischen den

2) Das von BECKENKAMP berechnete Axenverhältnis des Anorthit weicht nur sehr wenig vom KRATZERT'schen ab, auch das sog. MARIGNAC'sche führt auf Werte von σ , die vom obigen noch nicht 1' verschieden sind.

Tabelle I.

Bestimmung von σ an natürlichen Lamellen.

1		2	3	4	5	6	Bemerkungen
Nummer Krystall	Beob.	auf Fläche	Kante zu	arithm. Mittel	wahrsch. Fehler	σ aus 4	
I	1	010	001	15,0	0,1	15,0	Die Beobachtungen wurden im auffallenden Licht mit Benutzung eines FUESS'schen Vertikal-Illuminators und Kreuzschlittentisch bei etwa 15- bis 30-facher Vergrößerung gemacht. — Die Krystalle bezeugten durch die vielfach tadellosen Reflexe ihrer Flächen ihren einheitlichen Bau; trotzdem wurde mehrfach krummer Verlauf von Lamellen beobachtet, vielleicht nur dadurch vorgetauscht, daß mehrere Lamellen mit sehr kleinen Treppenstufen sich aneinander reihten (was in andern Fällen deutlich zu erkennen war). — Benachbarte Lamellen auf derselben Fläche an denen mittelst Kreuzschlittentisch Abweichungen von der Parallelität nicht erkannt werden konnten, wurde als eine aufgeführt. — Außer dem arithmetischen Mittel der Winkel σ ist auch der wahrscheinliche Fehler angegeben, der sich natürlich nur auf die Einstellung der Lamelle parallel dem Fadenkreuz des Okulars und Fehler der Teilung bezieht (welche nur 0,1° gab). Aus dem Mittelwert ist σ nach dem KRATZERT'schen Axenverhältnis für An _{97,1} berechnet.
	2	010	001	15,1	0,1	15,1	
II	3	110	001	9,9	0,08	15,1	
	4	$\bar{1}10$	001	9,7	0,12	14,9	
	5	$\bar{1}\bar{1}0$	001	9,7	0,03	15,1	
III	6	021	001	17,4	0,05	13,0	
	7	$\bar{1}10$	001	8,2	0,25	13,1	
IV	8	010	001	14,5	0,06	14,5	
	9	010	001	14,4	0,13	14,4	
	10	010	001	13,6	0,08	13,6	
	11	$\bar{1}30$	010	53,0	0,06	13,5	
	12	$\bar{1}\bar{1}0$	010	63,7	0,12	15,4	
V	13	010	001	15,2	0,03	15,2	
VI	14	010	130	49,0	0,09	15,1	
	15	$\bar{1}\bar{1}0$	110	63,8	0,10	15,2	
VII	16	010	001	13,9	0,06	13,9	
	17	010	001	13,7	0,08	13,7	
	18	$\bar{1}\bar{1}0$	001	8,8	0,03	13,9	
VIII	19	010	001	14,4	0,03	14,4	
	20	$\bar{1}\bar{1}0$	001	9,6	0,04	15,0	
IX	21	010	001	14,8	0,13	14,8	
X	22	010	001	13,2	0,06	13,2	
XI	23	010	001	13,0	0,07	13,0	
XII	24	010	001	13,7	0,04	13,7	
XIII	25	010	001	14,2	0,08	14,2	
	26	$\bar{1}\bar{1}0$	001	9,2	0,01	14,4	
	27	110	001	8,4	0,03	13,0	
	28	$\bar{1}30$	110	52,5	0,03	14,0	
	29	021	001	19,1	0,04	13,2	
XIV	30	110	001	9,5	0,06	14,5	
	31	$\bar{1}\bar{1}0$	110	63,7	0,04	15,3	
	32	010	001	14,6	0,09	14,6	
	33	010	001	14,6	0,05	14,6	

Tabelle II.
Dichten des Anorthit vom Vesuv.

Nr. des Krystals	Dichte	Bemerkungen
III	2.758	Die Zahlen sind so korrigiert, daß Bergkrystall bei derselben Temperatur die Dichte 2.651 hat. An Kryst. XV konnte σ nicht bestimmt werden. Die Messungen mit * beziehen sich auf gepreßte Krystalle mit vielen Sprüngen, die ersten beiden auch mit zahllosen künstlichen Lamellen nach (010) und [010] und also auch sehr zahlreichen feinen hohlen Kanälen. An den übrigen in Tab. I aufgeführten Krystallen konnte die Dichte wegen fremder Einschlüsse u. a. nicht bestimmt werden.
VIII	2.758	
IX	2.760	
XIII	2.760	
XV	2.762	
*	2.757	
*	2.755	
*	2.747	
*	2.747	

Werten für künstliche Anorthit, von DAY und ALLEN interpoliert), oder auf 94,5—96,3 Mol. % An (nach der Interpolation der Dichte an natürlichen Anorthiten)³⁾.

Dagegen würden den beobachteten Werten von σ zwischen 13° und 15° nach dem KRATZERT'schen Axenverhältnis nur 88,5—92 Mol % An entsprechen. Die Annahme eines so niedrigen Gehaltes an An ist also mit den gefundenen Dichten im Widerspruch (ebenso mit den chemischen Analysen, denn LEMBERG fand für Krystalle vom Vesuv 93, KRATZERT in einer neuen (1921) Analyse 97 Mol. % An. Es kann also nicht davon die Rede sein, die für σ gefundenen kleinen Werte durch geringeren Gehalt an An zu erklären, vielmehr müßte auch nach der Dichte σ zwischen 16,5°—18° bzw. zwischen 14,7°—16,3° liegen.

Es bietet sich aber eine andere Erklärung der Abweichung vom berechnetem Wert von σ , wie vielleicht auch der Ungleichheit des Wertes an verschiedenen Krystallen; sie liegt darin, daß die Winkel der Krystalle bei ihrer Bildung in erhöhter Temperatur andere waren als zur Zeit ihrer Messung.

Über die Temperatur bei der Entstehung des Anorthit in den Kalkauswürflingen des Vesuv ist genaues nicht bekannt. Die begleitenden Mineralien sind neben körnigem Kalk namentlich grüner Augit und Biotit. Die Temperatur des Eutektikums Anorthit-Diopsid (rd. 1275°) kommt kaum in Frage, da jedenfalls keine

3) KRATZERT fand für den analysierten An₉₇ die Dichte 2.763, denselben Wert nimmt EDUARD SCHMIDT bei seiner gründlichen Diskussion der geometrischen Konstanten der Plagioklasse an.

trockene Schmelze vorlag; da Pseudowollastonit auch hier fehlt, wird die Temperatur unter 1190° gelegen haben. Da ferner der begleitende Biotit nach der Analyse von BERWERTH noch 4 % H_2O enthält, ist letzterer schwerlich bei Temperaturen viel über 800° entstanden; bei 800° rd. beginnt auch die Einwirkung von SiO_2 auf CaCO_3 in festem (trockenem) Zustande merklich zu werden, sodaß kaum Veranlassung vorliegt, die Entstehungstemperatur des Anorthit über 800° anzusetzen. Andererseits beobachtet man allerdings in den Anorthitstufen öfter Hohlräume deren Wände anstatt mit Anorthit mit Klümperchen trüb-weißer Email-artiger Substanz bekleidet sind, die wie geschmolzener Anorthit aussehen, auch erscheinen die Kanten seiner Krystalle manchmal wie angeschmolzen (vielleicht eher mit Hülfe hochtemperierter Dämpfe angelöst)⁴⁾. Man muß also wahrscheinlich mit stark, nicht nur der Zeit, sondern auch dem Orte nach, schwankenden Temperaturen rechnen, worauf ja auch der wechselnde Wert von σ , auch am selben Krystall hindeuten kann.

Der Zusammenhang zwischen Temperatur und Axenverhältnis ist bereits von BECKENKAMP⁵⁾ für das Temperatur-Intervall 20° — 200° ermittelt. Er fand folgende Veränderungen der Axenwinkel

$$\begin{array}{rcll}
 t = 20^{\circ} & & \alpha & \beta & \gamma \\
 80^{\circ} & > & -0' 08'' & -1' 08,3'' & +0' 19,5'' \\
 140^{\circ} & > & -0' 05,4'' & -1' 27,2'' & +0' 19,5'' \\
 200^{\circ} & > & -0' 01,6'' & -1' 26,5'' & +1' 29,0''.
 \end{array}$$

Für die Änderung von σ kommen wesentlich nur α und γ in Betracht; und obwohl α fast unverändert bleibt, genügt die Zunahme von γ , um eine Änderung von σ zu bewirken, die ganz in der Größenordnung der nach der Tabelle I zu erwartenden liegt:

$$\begin{array}{rcll}
 t = 20^{\circ} & \sigma = 17^{\circ} 3' & > & 0^{\circ} 4' \\
 80^{\circ} & 17^{\circ} 7' & > & 0^{\circ} 4' \\
 140^{\circ} & 17^{\circ} 11' & > & 0^{\circ} 17' \\
 200^{\circ} & 17^{\circ} 28' & > & 0^{\circ} 17'.
 \end{array}$$

Die Zunahme von σ beträgt zwischen 20° und 200° also rd. $25'$, sodaß in einem bei 200° gewachsenen Anorthitzwilling nach [010]

4) Auf manchen Stufen beobachtet man auch schwarze, wie zerhackte Blättchen aussehende glasige Massen; geschmolzener aufgewachsener Biotit?

5) BECKENKAMP, Zeitschr. f. Kryst. 5, 437, 1881. Die chemische Zusammensetzung des von B. untersuchten Krystalls (event. aus optischer Orientierung oder Dichte) ist leider nicht bekannt; aber bei der fast vollkommenen Übereinstimmung des ermittelten Axenverhältnisses mit dem von KRATZERT-WÜLFING ist anzunehmen, daß sie nicht viel von An_{87} abweicht.

die Zusammensetzungsfläche rund $1/2^\circ$ von jener Lage abweichen würde die sich aus seinen bei gewöhnlicher Temperatur am selben Krystall gemessenen Winkeln berechnet.

Da σ nach (II) von 3, von einander (fast) unabhängigen Variablen abhängt, ist es nicht erlaubt, die kleine Tabelle für σ bis rd. 800° zu extrapolieren; eine solche Extrapolation würde ja auch im Gegensatz zu den Werten in Tab. I eine Zunahme von σ mit steigender Temperatur ergeben. Nun liegt aber auch schon eine Beobachtung vor, die einer solchen Extrapolation widerspricht.

BECKENKAMP konnte seiner Zeit nicht über 200° hinausgelangen; dagegen konnten RINNE⁶⁾ und seine Mitarbeiter EISSNER und WESTPHAL mit Hilfe des FUESS'schen Goniometerofens Messungen bis 600° anstellen, die sich aber leider nur auf den Winkel $A = 001$ zu 010 erstrecken. Er ändert sich (ähnlich wie α) bis 200° nur sehr wenig, dann aber bis 600° um rd. $11'$, und zwar entgegengesetzt wie bei BECKENKAMP zwischen 20° und 200° , bei einem zweiten Krystall sogar um rund $13'$, was eine Änderung von σ um mehrere Grade als sehr wohl möglich erscheinen läßt.

Um sichere Werte für σ bei höheren Temperaturen zu erhalten, wird es nötig sein die Winkel der Axen des Anorthit für Temperaturen bis zu etwa 800° zu bestimmen, eine Untersuchung, die begonnen ist.

Ein zweiter Weg eröffnet sich, wenn es gelingt, einfache Schiebungen nach dem Periklingesetz zu bewirken, nicht nur bei gewöhnlicher, sondern auch bei höheren Temperaturen. Ich kann hinzufügen, daß bei von HEIDE und mir ausgeführten Versuchen solche einfache Schiebungen bei gewöhnlicher Temperatur gelungen sind. Hier sieht man in der Tat, daß die Spuren der künstlichen Zwillingslamellen nach $[010]$ von denen der natürlichen um einige Grade abweichen und mit dem theoretischen Wert besser im Einklang sind. Über diese künstlichen Lamellen nach $[010]$ und ebensolche nach (010) soll demnächst berichtet werden.

Die Brauchbarkeit des rhombischen Schnittes, zunächst am Anorthit, als geologisches Thermometer und die Genauigkeit eines solchen wird natürlich wesentlich bedingt durch die Größe seiner Lagenänderung mit der Temperatur; es würde gegenüber allen bisher bekannten dadurch ausgezeichnet sein, daß es nicht nur eine obere oder untere Grenze für die Temperatur eines Vorganges angibt, sondern diese Tem-

6) RINNE, Zentralbl. f. Min. usw. 1914, 705.

peratur selbst. Ob es gelingt auch die anderen Plagioklase dazu brauchbar zu machen, was bei ihrer großen Verbreitung sehr erwünscht wäre, wird zunächst davon abhängen, wie genau die Winkel ihrer Axen auf irgend eine von σ unabhängige Weise bestimmt werden können.

Im Übrigen folgt aus den angestellten Erwägungen, daß auch die von WÜLFING und seinen Schülern mit so großer Sorgfalt ermittelten Axenverhältnisse von Albit und Mischplagioklasen einer Verbesserung bedürfen, da dazu die für σ beobachteten Werte mit herangezogen sind, denn diese Werte gelten nur für die Bildungstemperatur der Krystalle, die übrigen gemessenen Fundamentalwinkel für Zimmertemperatur. Es ist zu vermuten, daß u. a. auch diesem Umstande die z. T. mangelhafte Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Winkeln zuzuschreiben ist.

Überlegungen, analog denen für Plagioklas gelten auch für andere Mineralien mit pseudosymmetrischen Symmetrieaxen als Zwillingssaxen bei irrationaler Zusammensetzungsfläche. Dahin gehört z. B. Leadhillit, der ein Thermometer für die Bildungstemperatur seiner leider nicht sehr häufigen Lagerstätten geben könnte. An seinen Zwillingen zweiter Art (d. i. nach [110]) soll die Spur der irrationalen Zusammensetzungsfläche ($h h l$) auf (110) unter $49^{\circ} 50\frac{1}{2}'$ zur Kante zu (001) verlaufen, während $51\frac{1}{2}^{\circ}$ (rd.) beobachtet wurden⁷⁾. Aus dem Axenverhältnis ergibt sich aber, daß ihre Lage sich schon um 1° rd. ändert, wenn die ebenen Winkel in (001) nur um $1'$ etwa schwanken. Auch hier kann also die von der Zimmertemperatur abweichende Krystallisationstemperatur die Ursache der mangelhaften Übereinstimmung zwischen berechneter und beobachteter Lage der Zusammensetzungsfläche sein. Daß neue Zwillingsslamellen schon bei 90° „von selbst“ entstehen, kann u. a. auch daran liegen, daß Spannungen sich einstellen, wenn die Lage der Zusammensetzungsfläche nicht mehr der herrschenden Temperatur entspricht.

7) O. M., Neues Jahrb. f. Min. usw. B. B. 14, 264, 1901.

Zur Molekular-Dynamik in Kristallen.

Von

G. Tammann.

Vorgelegt in der Sitzung am 1. August 1930.

Bei allen Temperaturen schwingen die Atome der Moleküle um ihre Gitterpunkte, bei höheren Temperaturen kommen zu diesen Bewegungen noch die des Platzwechsels der Moleküle. Auf die Schwingungen der Atome weist die Additivität der spezifischen Wärmen, aber diese ist durchaus keine strenge, was besonders beim Vergleich der Wärmeinhalte der Verbindungen und ihrer Komponenten in die Augen fällt¹⁾. Daher ist es möglich, daß außer den Schwingungen der Atome auch solche von Atomkomplexen sich vollziehen; diese Atomkomplexe können Moleküle, Ionen, aber auch andere Atomgruppen sein. Welcher Betrag auf die Schwingungen der einzelnen Atome und welcher auf die der Atomkomplexe entfällt, kann aus den spezifischen Wärmen nicht abgeleitet werden.

Außer diesen Schwingungen können sich noch andere Bewegungsarten in den Kristallen vollziehen, vor allem der Platzwechsel der Moleküle, welcher durch die Diffusion in Mischkristallen demonstriert wird.

Bezeichnet N die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit und n die Zahl der in der Zeiteinheit platzwechselnden Moleküle, so ist $\frac{n}{N}$, die relative Zahl der Platzwechsel, eine Funktion der Temperatur. Die experimentelle Bestimmung dieser Funktion ist möglich, aber sehr zeitraubend. Dagegen können die Temperaturen, bei denen eine Reihe von Vorgängen merklich werden, welche durch den Platzwechsel bedingt werden, viel schneller bestimmt werden. Es handelt sich hier um die Vorgänge des Zusammen-

1) G. TAMMANN und A. ROHMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930) 227.

backens von Kristallpulvern, die Korngrenzenverschiebung in Kristallitenkonglomeraten, das Blindwerden von auf Hochglanz polierten Ebenen und um die Verschiebung chemischer Einwirkungsgrenzen. Die Temperaturen des Merklichwerdens dieser Vorgänge sind, wenn sie übereinstimmen, auf denselben dynamischen Vorgang im Kristall zurückzuführen. Die Temperaturen des Beginns jener Vorgänge sind auf den Platzwechsel zurückzuführen, sie können mit den Temperaturen anderer Vorgänge, wie den der Umwandlung in eine andere Kristallform, den des Beginns der Sublimation, den der Ausscheidung aus übersättigten Mischkristallen usw. verglichen werden, und es kann dadurch ermittelt werden, ob diese Vorgänge ebenfalls eng mit dem Platzwechsel zusammenhängen.

1. Die Temperatur des Zusammenbackens.

Am schnellsten ist wohl auszuführen die Bestimmung der Temperatur des Zusammenbackens. Ein Kristallpulver wird durch einen mit möglichst kleiner Kraft sich gleichmäßig drehenden Rührer umgerührt und erwärmt. Durch leichtes Zusammenbacken der Pulverkörnchen bleibt der Rührer stehen. Die Temperatur des Pulvers in diesem Moment gibt die des Zusammenbackens an²⁾.

Eine Reihe von Bestimmungen nach diesem Verfahren ergab, daß die absoluten Temperaturen des Beginns des Zusammenbackens in folgenden Hauptgruppen von Stoffen um folgende Bruchteile ihrer absoluten Schmelzpunkte T_s schwanken³⁾:

bei den Metallen	um $0,33 T_s$
bei den Salzen	um $0,57 T_s$
bei den Kohlenstoffverbindungen	um $0,90 T_s$

Diese Regeln sind Annäherungsregeln. Mit wachsender Zahl der Atome im Molekül nähert sich die Temperatur des Zusammenbackens der des Schmelzpunktes.

Außer diesem Verfahren können noch folgende zur Bestimmung der Temperatur des beginnenden Zusammenbackens herangezogen werden, welche zu Temperaturen führen, die sich von den des Rührerverfahrens nicht wesentlich unterscheiden:

2) G. TAMMANN und MANSURI, Z. anorg. u. allg. Chem. 126 (1923) 119.

3) G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 157 (1926) 325.

	Kupfer	Eisen	Nickel
1. Temperatur, bei der ein das Metallpulver bewogender Rührer stehen bleibt	145	148	—
2. Temperatur der Zunahme des Gleitwinkels	160	170	200
3. Das Auftreten von Hügelchen auf polierten Ebenen	200	220	230
4. Temperatur des Beginns der Korngrenzenverschiebung	200	350	530
5. Temperatur des Beginns der Abnahme des elektrischen Widerstandes eines harten Drahtes	160	185	220.

Der Gleitwinkel zweier polierter Stücke desselben Materials wächst bei einer bestimmten Temperatur plötzlich an⁴⁾. Bei etwas höheren Temperaturen werden die polierten Metallebenen blind, weil sich der Polierstaub auf ihnen zu kleinen Hügelchen ansammelt. Noch etwas höher liegt die Temperatur des ersten Auftretens sichtbarer Körnchen auf der Oberfläche des gewalzten Metalls, die nach einer Korngrenzenätzung sichtbar werden.

Das empfindlichste Verfahren ist das der Bestimmung des Stehenbleibens des Rührers, weil durch die Reibung der Körner gegeneinander ihre Oxydhäute abgerieben werden, so daß wirkliche Berührungen der Körner untereinander eintreten.

Am höchsten liegen die Temperaturen des Beginns der Korngrenzenverschiebung, weil hier die Berührung der Körner durch Ausscheidung von Zwischensubstanzschichten behindert wird. Wesentlich ist es, daß die Temperatur des Zusammenbackens von Kupferpulver zusammenfällt mit der Temperatur, bei welcher die Einwirkungsgrenze von Schwefelwasserstoff und Sauerstoff auf die Kupfer-Gold-Mischkristalle, die für 20° bei 0,25 Mol Gold liegt, von 130° an zu höheren Goldgehalten verschoben wird.

Da diese Temperatur nur vom Beginn des Platzwechsels abhängen kann, so muß auch das Zusammenbacken durch den Beginn des Platzwechsels bedingt sein.

Aus der Übereinstimmung der Temperatur des Beginns der Abnahme des elektrischen Widerstandes mit der des Zusammenbackens ist zu schließen, daß die Änderung in den Atomen, welche das Anwachsen des Widerstandes beim Drahtziehen bedingt, erst zu verschwinden beginnt, nachdem die Zahl der Platz-

4) G. TAMMANN und W. SALGE, Z. f. Metallkunde 19 (1927) 187.

wechsel einen gewissen Betrag erreicht hat, denn auf die Änderung der Kristallitenorientierung beim Ziehen kann jene Zunahme nicht zurückgeführt werden, da im harten und dem schon fast ganz weich gewordenen die Kristallitenorientierung im wesentlichen dieselbe ist.

2. Der Dampfdruck bei der Temperatur des Zusammenbackens.

Bei der Temperatur des Zusammenbackens von Kristallteilchen wächst der Dampfdruck mit der Zahl der Atome im Molekül schnell an.

Für Metalle liegt die Temperatur t_z des Beginns des Zusammenbackens sehr erheblich unter der Temperatur, bei welcher im Hochvakuum ihr Verdampfen nachweisbar ist.

Bei den Salzen ist der Dampfdruck bei t_z schon erheblich größer (etwa $1 \cdot 10^{-7}$ mm), und bei Stoffen mit noch komplizierter gebauten Molekülen, wie bei den leicht schmelzenden Kohlenstoffverbindungen, hat der Dampfdruck bei der Temperatur t_z schon meßbare Beträge (0,1 mm).

NaCl-Pulver beginnt zusammenzubacken bei 339° und KCl-Pulver bei 320° , für diese Temperaturen extrapolieren sich Dampfdrucke von $2,5 \cdot 10^{-7}$ und $6,3 \cdot 10^{-8}$ mm⁵⁾.

Bei den Kohlenstoffverbindungen, deren Moleküle viele Atome enthalten, hat der Dampfdruck schon meßbare Werte bei der Temperatur des Zusammenbackens. Auch beim Eisen liegt die Temperatur des Zusammenbackens bei relativ hohen Dampfdrücken. Schnee backt schon bei -10° nicht mehr zusammen, bei dieser Temperatur beträgt der Dampfdruck fast 2 mm.

Für eine Reihe von Metallen hat FR. KRAFT⁶⁾ die Temperaturen bestimmt, bei denen im Hochvakuum zwischen $1 \cdot 10^{-4}$ bis $1 \cdot 10^{-5}$ mm (Kathodenlicht) die Metalle zu sublimieren beginnen.

Die Sublimation von reinen Flächen verschiedener Metalle sollte bei gleichen Dampfdrücken merklich werden. Extrapoliert man aus den in den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN angegebenen Formeln für die Dampfdruckkurven die Dampfdrucke p_b bei den von KRAFT angegebenen Temperaturen t_b des Beginns der Sublimation, so ergeben sich die in folgender Tabelle angegebenen

5) H. v. WARTENBERG, Z. Elektrochemie 27 (1921) 162.

6) F. KRAFT, Berl. Ber. 38 (1905) 254.

Dampfdrucke p_b . Aus diesen kann man beurteilen, ob die von KRAFT angegebene Temperatur t_b , wenn sie für alle Metalle auf denselben Druck bezogen wird, zu groß oder zu klein ist. Nimmt man den Dampfdruck des Zinks $p_b = 1.10^{-6}$ mm bei 184° als den unveränderlichen Druck an, für den die Temperaturen t_b gelten sollen, so sind die Temperaturen für Drucke, die kleiner sind als p_b , zu tief und die anderen zu hoch ausgefallen. Dementsprechend ist den zu tiefen Temperaturen t_b das Zeichen $>$ und den zu hohen das Zeichen $<$ beigegefügt.

	t_b°	p_b mm	t_k°
Au	1070 <	$1,3.10^{-5}$ bis $8,9.10^{-5}$	200
Ag	680	$5,8.10^{-7}$ bis $2,1.10^{-3}$	200
Cu	960 <	$3,8.10^{-5}$	200
Zn	184	$1,1.10^{-6}$	10 bis 75
Cd	156 <	$1,6.10^{-4}$ bis $9,7.10^{-5}$	10
Pb	335 >	$1,3.10^{-9}$ bis $1,77.10^{-9}$	unter 10
Tl	174 >	$5,9.10^{-8}$	—
Fe	755		350—450
Co	670		—
Ni	750		530—660
Pt Mohr	540 >	$2,4.10^{-24}$	450
Pd Schwamm	735		—.

Die Temperaturen t_k der merklichen Korngrenzenverschiebung, etwa 0,01 mm pro Stunde, liegen um 150° bis 800° tiefer als die des Beginns der Sublimation unter dem Druck p_b von 1.10^{-6} mm. Bei der Temperatur t_k ist also der Dampfdruck der Metalle verschwindend klein.

Bei der Temperatur des Beginns merklicher Korngrenzenverschiebung oder bei der des Beginns des Zusammenbackens ist die Zahl der platzwechselnden Moleküle in den drei verschiedenen Stoffgruppen jedenfalls angenähert dieselbe, aber bei diesen Temperaturen sind die Dampfdrucke außerordentlich verschieden, und zwar am kleinsten bei den Metallen, größer bei den Salzen und sehr viel größer bei den Stoffen mit homöopolaren Bindungen. In diesen drei Stoffgruppen kann also der Dampfdruck nicht proportional der Platzwechselzahl sein. Bei relativ großer Beweglichkeit der Atome im inneren Kraftfelde der Metalle können sie das innere Kraftfeld nicht verlassen, während das innere Kraftfeld in Kristallen mit homöopolaren Bindungen am leichtesten verlassen wird.

3. Die Verdampfungsgeschwindigkeit und die Geschwindigkeit bei dem Übergang eines Stoffes aus einem Kristallkorn in das benachbarte.

Bei den Metallen ist die maximale Verdampfungsgeschwindigkeit sehr viel kleiner als die Masse des Metalls, welche bei der Korngrenzenverschiebung aus einem Korn in das andere übergeht.

Die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung bei der ersten Rekristallisation⁷⁾ nimmt mit der Zeit sehr schnell ab, daher sind ihre folgenden gemessenen Werte jedenfalls zu klein, sie können 10 bis 100 mal zu klein sein.

Die Verdampfungsgeschwindigkeit nimmt mit der Differenz des Dampfdrucks und des über der Oberfläche des verdampfenden Kristalls vorhandenen Drucks zu und erreicht einen mit der Temperatur anwachsenden Grenzwert. Dieser Grenzwert ist möglicher Weise bei den folgenden Versuchen erreicht.

	Mittlere Geschwindigkeit der Korngrenzen- verschiebung	Menge die von einem Korn ins andere übergeht pro 1 cm ²	von 1 cm ² ver- dampfen im Hochvakuum
Silber 620 °	$1 \cdot 10^{-3}$ cm pro Min.	$1 \cdot 10^{-2}$ g pro Min.	$8 \cdot 10^{-7}$ g pro Min.
Zink 350 °	$3 \cdot 10^{-4}$ „	$2 \cdot 10^{-3}$ „	$7 \cdot 10^{-4}$ „

4. Die Umwandlungen in Kristallen und die innere Diffusion.

Bei reversibeln Umwandlungen kann die Umwandlungstemperatur bei $p = 1$ kg pro cm² im Temperaturgebiet liegen, in dem die innere Diffusion unmerklich ist, sie liegt aber am häufigsten oberhalb der Temperatur des Zusammenbackens, und schließlich kann sie auch mit dieser Temperatur zusammenfallen, wenn in der unterhalb der Umwandlungstemperatur stabilen Form die innere Diffusion unmerklich ist und in der oberhalb der Umwandlungstemperatur stabilen Form die innere Diffusion einen merklichen Betrag hat, sie also diskontinuierlich beim Umwandlungspunkt zunimmt.

In folgender Tabelle sind einige Umwandlungspunkte zusammengestellt, welche unterhalb der Temperatur des Zusammenbackens liegen.

7) Bei der zweiten Rekristallisation sind beim Aluminium stationäre Werte der Korngrenzenverschiebung gemessen worden, weil sich bei der ersten die Beimengungen, welche die Korngrenzenverschiebung durch ihre Ausscheidung als zusammenhängende Häute behindern und schließlich verhindern, ausgeschieden haben. R. KARNOP und G. SACHS, Z. Physik **60** (1930) 475 und G. TAMMANN und K. L. DREYER, Z. anorg. u. allg. Chem. **191** (1930) 69.

	Umwandlungstemperatur	Temperatur des Zusammenbackens
AgJ	145	$191 \pm 6^{\circ}$ gef.
Na ₂ SO ₄	235	$425 \pm 15^{\circ}$ gef.
BaCl ₂	811 u. 982	874 ber.
Ca ₂ SiO ₄	675 u. 1420	1096 ber.
FeS	138	549 ber.
Ag ₂ S	175	359 ber.
Quarz	575	$566 \pm 1^{\circ}$ gef.

Die berechneten Temperaturen des Zusammenbackens sind nach der Formel

$$T - 273 = 0,57 T_s$$

aus der absoluten Temperatur des Schmelzpunktes abgeleitet.

In diesen Fällen ist der ungeordnete Platzwechsel bei der Umwandlungstemperatur verschwindend klein, und doch können sich die Umwandlungen bei merklichen Unterkühlungen oder Überhitzungen mit erheblichen linearen Geschwindigkeiten vollziehen. Daher muß der Mechanismus der Umwandlungen von dem des ungeordneten Platzwechsels verschieden sein.

In dem instabil gewordenen Gitter treten bei der Umwandlung geordnete Verschiebungen von Gittergeraden oder Netzebenen ein, deren Möglichkeit auch bei Temperaturen besteht, bei denen der Platzwechsel ein sehr seltenes Ereignis geworden ist.

Wächst die Platzwechselzahl mit der Temperatur auf einen gewissen Betrag an, so wird der Kristall bei seinem Schmelzpunkt instabil. Die Kenntnis dieser Platzwechselzahlen wäre von großem Interesse.

5. Die Umwandlungsgeschwindigkeit total instabiler (monotroper) Formen und die Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung.

Ein Vergleich dieser beiden Geschwindigkeiten ist zur Zeit nicht möglich, weil bei einer bestimmten Temperatur die Korngrenzen sich nicht mit stationärer Geschwindigkeit verschieben, sondern mit der Zeit diese Geschwindigkeit schnell auf unmeßbar kleine Werte abnimmt. Man kann aber auf folgendem Wege zeigen, daß bei gleicher Temperatur die lineare U. G. sehr viel größere Werte haben muß als die lineare Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung.

Beim Erwärmen eines gleichmäßig mit möglichst kleiner Kraft umgerührten Kristallpulvers bleibt der Rührer stehen, weil die Körner zusammenbacken. Die in dieser Weise bestimmten Tem-

peraturen liegen bei Kohlenstoffverbindungen im Mittel bei 0,9 der absoluten Schmelztemperatur T_s . Bei 0,9 T_s mag die Korngrenzenverschiebung schätzungsweise 1.10^{-4} mm pro Minute betragen, also einen sehr geringen Wert haben.

Die U. G. kann bestimmt werden durch Impfen eines in einem Glasrohr erzeugten Kristallfadens der instabilen Form mit der stabileren. Da bei dieser Umwandlung eine Verkleinerung des Volumens eintritt, so tritt eine Trübung des klaren Kristallfadens an der Umwandlungsgrenze auf, die sich mit stationärer Geschwindigkeit verschiebt. Etwa 10^0 unterhalb des Schmelzpunktes der instabilen Form beginnt mit wachsender Unterkühlung die U. G. an abzufallen.

In der folgenden Tabelle sind die Werte der U. G. in mm pro Minute bei den Temperaturen $t = 0,9 T_s$ interpoliert aus den Messungen von H. LAUTZ⁸⁾ und R. MÜLLER⁹⁾ angegeben.

	t	U. G. mm pro Minute
Acetamid	35	200
Monochloressigsäure	20	140
" "	24	22
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	2	13
Glykolsäure	29	10
Phtalid	30	8,6
β -Amidokrotonsaures Äthyl	-7	5 extrapoliert
Erythrit	66	2,5
4 Brom-1.2.dinitrobenzol	0	1,0
Dibrompropionsäure	19	0,3 extrapoliert.

Die Werte der U. G. sind also 3.10^3 bis 2.10^6 mal größer als die mutmaßliche Geschwindigkeit der Korngrenzenverschiebung bei derselben Temperatur.

6. Die Gleichgewichte binärer Mischkristalle mit ihren Lösungen.

Unterhalb der Temperatur des Beginns des Platzwechsels können Gleichgewichte zwischen binären Mischkristallen und ihren Lösungen, aus denen sie sich ausscheiden, sich nicht einstellen.

Neben den von I. W. GIBBS angegebenen Gleichgewichtsbedingungen, Gleichheit des Drucks, der Temperatur und der thermodynamischen Potentiale beider Phasen, besteht noch eine häufig

8) H. LAUTZ, Z. phys. Chem. **84** (1913) 611.

9) R. MÜLLER, Z. phys. Chem. **86** (1914) 177.

übersehene Gleichgewichtsbedingung, nämlich die, daß in beiden Phasen die Molekularbewegung so lebhaft ist, daß Konzentrationsänderungen in beiden Phasen, die zur Einstellung des Gleichgewichts führen, in absehbarer Zeit ablaufen können.

Wenn in einer der beiden Phasen der Platzwechsel ihrer Molekülarten ein sehr seltenes Ereignis ist, so ist jene für die Einstellung des Gleichgewichts notwendige Bedingung nicht erfüllt.

Da in Salzen der Platzwechsel erst bei erhöhter Temperatur merklich wird, so darf man nicht glauben, daß eine Lösung, aus der sich zwischen 0° und 100° Mischkristalle ausgeschieden haben, ein Gleichgewichtssystem darstellt, denn die Zusammensetzung der sich ausscheidenden Mischkristalle braucht nicht der Gleichgewichtszusammensetzung zu entsprechen, und nach ihrer Ausscheidung ist bei derselben Temperatur der Austausch der Komponenten des Mischkristalls gegen die gelösten nicht möglich, da der Platzwechsel in Salzkristallen erst bei höheren Temperaturen merklich wird.

Die häufig bestimmte Abhängigkeit der Zusammensetzung der aus Lösungen abgeschiedenen Mischkristalle vom Mischungsverhältnis der beiden Salze in der Lösung gibt also nicht die isotherme Löslichkeit entsprechend dem Gleichgewicht wieder.

Von diesem Standpunkte aus wird auch die Form der jene Abhängigkeit beschreibenden Kurven verständlich¹⁰⁾. Wirkliche Löslichkeitskurven könnten nur für Temperaturen bestimmt werden, bei denen der Platzwechsel in den betreffenden Salzen zur Herstellung des Gleichgewichts hinreicht.

Wenn sich die Zusammensetzung eines Kristalls bei seiner Auflösung und Ausscheidung nicht ändert, so wird die Einstellung des Gleichgewichts vom Platzwechsel im Kristall unabhängig, und die Abhängigkeit der Salzkonzentration in der Lösung von der Temperatur stellt eine wahre Gleichgewichtskurve dar.

7. Die Temperatur, unterhalb der Ausscheidungen aus übersättigten Mischkristallen nicht mehr stattfinden.

Wenn bei höheren Temperaturen ein Mischkristall mit einer Kristallart, deren Zusammensetzung sich mit der Temperatur nicht merklich ändert, im Gleichgewicht befindet, und die Konzentration

10) G. TAMMANN und A. SWORYKIN, Z. anorg. u. allg. Chem. 173 (1928) S. 73.

des Stoffes gering ist, so läßt sich die Löslichkeit x in Abhängigkeit von der Temperatur durch eine Gleichung der Form

$$\log x = \frac{a}{T} + b$$

wiedergeben, oder graphisch im Koordinatensystem: $\frac{1}{T}$ in Abhängigkeit von $\log x$, durch eine Gerade $a-b$ (Fig. 1). Von einer gewissen Temperatur t_u an bleibt aber der Mischkristall übersättigt, die Löslichkeit x ändert sich nicht.

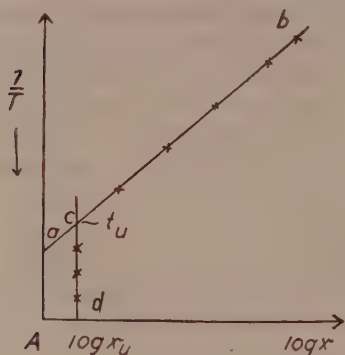


Fig. 1.

Die Temperatur t_u läßt sich also als Schnittpunkt zweier Geraden leicht ermitteln.

In einem übersättigten Mischkristall mit kleinen x -Werten sind die Atome des gelösten Metalls statistisch in einer großen Menge der Atome des anderen Metalls verteilt, es müssen sich daher die gelösten Atome zuerst sammeln, damit ihre Ausscheidung

als besondere Phase möglich wird. Dieser Vorgang wird auf bestimmten Gittergeraden bestimmter Netzebenen beginnen, aber erst wenn benachbarte Teile von Gittergeraden aufeinanderfolgender Netzebenen nur mit gelösten Atomen besetzt sind, kann die Bildung und Ausscheidung der ersten sehr kleinen Nadelchen des gelösten Stoffes erfolgen.

Das Sichsammeln der Atome des gelösten Stoffes wird auch röntgenometrisch kaum nachweisbar sein, erst die schon ausgeschiedenen Kriställchen werden nach diesem Verfahren erkannt, da sich erst nach der Ausscheidung die neuen Gitterparameter herstellen. Aber durch das Sichsammeln der Atome des gelösten Stoffes können die elastischen Eigenschaften der Kristallite sehr merklich beeinflusst werden, besonders, wenn die Festigkeitseigenschaften der ausgeschiedenen Kriställchen größer sind als die des Grundmetalls, ist eine Erhöhung der Festigkeit durch das Sichsammeln der gelösten Atome zu erwarten. Es ist also die „Vergütung“ eines Materials mit übersättigten Mischkristallen auch vor der Ausscheidung möglich, und man darf vermuten, daß das langsame Anwachsen der Festigkeitseigenschaften unterhalb der

Temperatur t_u auf Rechnung des Sichsammelns der gelösten Atome zu schreiben ist.

Oberhalb der Temperatur t_u stellt sich die Sättigungskonzentration schnell ein. Die Ausscheidung erfolgt auch hier wohl zuerst in Form sehr feiner Nadeln, die aber ziemlich schnell schrumpfen und dann als mikroskopisch sichtbare Partikel die Festigkeitseigenschaften des Grundmetalls wenig beeinflussen. Unterhalb der Temperatur t_u behalten aber die Nadelchen, wenn sie sich nach längerer Zeit ausscheiden sollten, ihre Form bei, und wenn sie die Gleitebene und die Gleitrichtung des Grundmetalls schneiden, also nicht parallel der Gleitrichtung liegen, so werden sie die Gleitung erschweren, also das Grundmetall verfestigen. Auch wenn die Ausscheidung nicht eintritt, so sind unterhalb t_u Vergütungserscheinungen durch das Sichsammeln der gelösten Atome zu erwarten. Es wäre möglich, daß die von W. FRAENKEL¹¹⁾ sogar bei 20° beobachtete sehr langsame Härtezunahme bei Al mit 5% Cu und die von W. KÖSTER¹²⁾ beim Fe mit 0,1% C beobachtete auf das Sichsammeln der betreffenden gelösten Atome zurückzuführen ist.

Die Temperatur t_u wird mit wachsender Zeit des Erhitzens etwas abnehmen. Eingehende Versuche hierüber stehen noch aus.

Die Ausscheidung und die Korngrenzenverschiebung haben beide zur Voraussetzung, daß der Platzwechsel der Atome schon ein ziemlich lebhafter ist, daher ist zu erwarten, daß die Temperatur t_u mit der Temperatur t_k des merklichen Beginns der Korngrenzenverschiebung, übereinstimmen wird.

Lösungsmetall A	Gelöst B	x_u Gew. — % B	t_u°	t_k°
	Si	0,05	269	
	Cu	0,55	305	
Al	Ag	0,45	250	200—240
	Mg ₂ Si	0,52	210	
	Mg	4,0	260	
Mg	Zn	1,8	171	150
α — Fe	C	0,005	523	520
	α — Fe	0,14	630	
Cu	Co	0,26	483	200
	Si	4,25	460	
Ag	Cu	1,32	354	200
	Ni	0,012	480	

11) W. FRAENKEL, Z. Metallkunde 22 (1930) 85.

12) W. KÖSTER, Archiv f. d. Eisenhüttenwesen 2 (1929) S. 503.

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Temperatur der Ausscheidung t_u beim Eisen, Magnesium und auch beim Aluminium mit der des Beginns des Kornwachstums t_k fast übereinstimmt, dagegen liegen die Temperaturen der beginnenden Ausscheidung aus Kupfer und Silber viel höher als die Temperatur des Beginns ihres Kornwachstums, und auch viel höher als die der beginnenden Gasabgabe bei der Rekristallisation. Wenn die Ausscheidung des gelösten Metalles nur abhängig vom Platzwechsel des Lösungsmetalles ist, so sollte die Temperatur des Beginns der Ausscheidung für verschiedene im Metall gelöste Stoffe dieselbe sein. Das trifft auch bei den im Aluminium gelösten Stoffen annähernd zu, nicht bei den im Kupfer und im Silber gelösten.

Die Ausscheidung von Fe, Co und Si aus Cu und die von Cu und Ni aus Ag erfolgt also erst bei 150° bis 400° höheren Temperaturen, als nach der des Beginns ihrer Korngrenzenverschiebung im Cu und im Ag zu erwarten ist. Es können sich also außer der Zahl der Platzwechsel auch individuelle Unterschiede geltend machen.

8. Die Verschiebung der Einwirkungsgrenzen bei erhöhter Temperatur.

Diese Verschiebung durch Temperaturerhöhung kann am leichtesten an Au-Mischkristallen mit an der Luft anlaufenden Metallen demonstriert werden.

Mischkristalle mit Cu, welche mehr als 0,25 Mol Au (51 % Au) enthalten, werden von schwachen Oxydationsmitteln, Lösungen von Pikrinsäure oder H_2O_2 , nicht angegriffen. Bei 103° erscheinen auf den Au-armen Mischkristallen wie auf dem Cu Anlauffarben. Die Oxydschichten, welche diese Anlauffarben bedingen, verdicken sich mit der Zeit und schneller beim Ansteigen der Temperatur. Der Goldgehalt, bis zu dem eine Schicht bestimmter Dicke in einer gewissen Zeit entsteht, verschiebt sich mit wachsender Temperatur zu höheren Au-Gehalten, was aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist.

103—106°

	0,10	0,15	0,17	0,21	0,24	0,32 Mol Au
nach 2 Tagen	-- orange --	wenig orange	-- unverändert --			
nach 28 Tagen	blau u. purpur	- orange -	-- unverändert --			

123°

	0,28	0,33	0,53	0,55	0,74 Mol Au
nach 7 Stunden	----- keine Veränderung -----				
nach 1 Tage	--- gelbe Streifen und Flecke ---	unverändert			
nach 7 Tagen	----- orange Streifen -----				

	156 °						
	0,55	0,74	0,86	0,88	0,91	Mol Au	
nach 0,5 Tagen	an den Rändern orange						
nach 2 Tagen	purpur	blau	orange	--- unverändert ---			
	186 °						
	0,55	0,74	0,86	0,88	0,91	0,97	Mol Au
nach 1 Tage	purpur	blau	orange	-- dunkler --		unverändert	
nach 2 Tagen	bunt	bunt	purpur	----- orange -----			

Die an der Oberfläche vorhandenen Cu-Atome werden oxydiert, wodurch aber das Aussehen der Legierungen nicht merklich verändert wird. Da bei 20° nicht merkliche Cu-Mengen aus dem Innern an die Oberfläche diffundieren, so ändert sich auch das Aussehen der Legierungen mit der Zeit nicht. Schon bei 123° ist die Diffusionsgeschwindigkeit des Cu in seinen Mischkristallen so groß, daß auch in den mit 0,28 bis 0,53 Mol Au nach einem Tage Anlauffarben entstehen, und bei 186° verrät sich sogar nach zwei Tagen ein Cu-Gehalt von 0,03 Mol Cu im Golde.

Die Feuerprobe der Alten beruht auf der Diffusionsfähigkeit der oxydablen Metalle in ihren Gold-reichen Mischkristallen.

Bringt man weiche Silber-Gold-Mischkristalle in konzentrierte zuvor ausgekochte H_2SO_4 , die auf verschiedene Temperaturen erhitzt war, so ergeben sich nach je 2 stündiger Behandlung folgende Gewichtsverluste in 0,001 mg pro 10 cm² Oberfläche:

	0,5 Mol Au					0,75 Mol Au				
100°	10,	0				7, + 2,	0,	1		
150°	2,	0,	3			0, + 1,	2			
200°	60,	11,	7,	4		25,	2,	4,	2	
250°	35,	24,	74,	18		16,	13,	8,	8	
300°	84,	87,	54,	34		33,	27,	27,	25.	

Bei 100° und 150° übersteigen die Gewichtsverluste nicht die Wägungsfehler, von 250° an werden sie viel größer als die Wägungsfehler. Mit der Zeit nehmen die Gewichtsverluste bei 200°, 250° und 300° deutlich ab, weil sich nach Abdiffusion der Silber-Atome eine Gold-reiche Schicht bildet.

Gold-Blättchen erleiden während derselben Behandlungen nicht merkliche Gewichtsverluste. Es entsprechen also die Gewichtsverluste der Silber-Gold-Mischkristalle den an die Oberfläche diffundierten Silber-Mengen.

9. Die Abhängigkeit des galvanischen Potentials metallischer Mischkristalle von ihrer Zusammensetzung im Temperaturgebiet des Platzwechsels und bei tieferen Temperaturen.

Fügt man zu Quecksilber kleine Mengen eines unedleren Metalls, so wächst das Potential π schnell an, und zwar nach der bekannten Gleichung:

$$\pi = \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{c_2}{c_1}.$$

Das Gleichgewicht stellt sich schnell ein, weil im flüssigen Quecksilber das gelöste Metall schnell diffundiert, fügt man aber zu Gold, Silber oder Kupfer wachsende Mengen eines unedleren Metalls, das nicht mit jenen Metallen Mischkristalle bildet, so wird ihr Potential durch den Zusatz nicht verändert.

Die Cu-Zn-Mischkristalle (α -Messing) zeigen bei 18° von 0,63 bis 1,0 Mol Cu gegen Cu keine Spannungsdifferenz, während bei 380° diese Differenz bei den ersten Zn-Zusätzen schnell anwächst und bei weiteren erheblich langsamer¹³⁾.

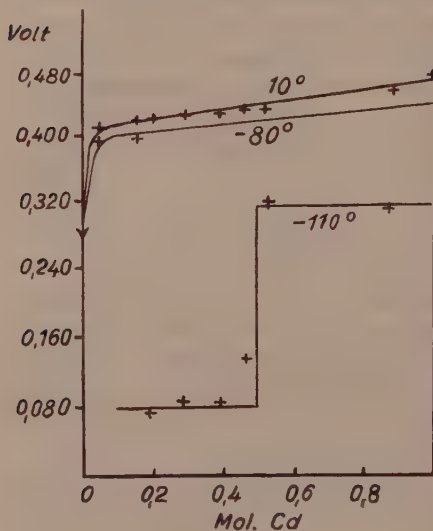


Fig. 2.

Sehr deutlich tritt bei den Cd-Amalgamen der Einfluß der Temperatur auf ihre Spannungsdifferenz gegen Cd hervor, wie aus Fig. 2 zu ersehen ist. Bei 10° und -80° wächst die Spannungsdifferenz schon beim Zusatz sehr geringer Cd-Mengen zum Quecksilber stark an, bei -110° ist aber dieses Anwachsen sehr viel geringer, und bei noch tieferen Temperaturen würde es ganz ausbleiben. Der Nachweis hierfür konnte nicht geführt werden, weil der Elektrolyt bei tieferen Temperaturen sehr viskos wird, und

dementsprechend sich die Endspannungen sehr langsam einstellen.

13) F. SAUERWALD, Z. anorg. u. allg. Chem. 111 (1920) 243.

Aus dem Absinken der Spannungsdifferenz der festen Cd-Amalgame mit weniger als 0,5 Mol Cd beim Sinken der Temperatur von -80° bis -110° folgt, daß in diesem Gebiet die Beweglichkeit der Cd-Atome im festen Amalgam so stark abnimmt, daß die in den Elektrolyten gehende Cd-Menge durch das aus dem Innern an die Oberfläche diffundierende Cd nicht mehr ersetzt wird.

Das Verschwinden der Spannungsdifferenzen bei kleinen Gehalten des unedleren Metalls ist also ein Kennzeichen für das Fehlen des Platzwechsels.

10. Überschreitung der Löslichkeitsgrenze von Wasserstoff in Pd-Mischkristallen bei erhöhter Temperatur.

Palladium, Nickel, Eisen und andere Metalle lösen Wasserstoff, dessen Menge vom Druck und der Temperatur abhängt.

Für drei Mischkristallreihen des Pd mit Au¹⁴⁾, Ag¹⁵⁾ oder Cu¹⁵⁾ ist festgestellt worden, daß die Legierungen von 1 bis 0,5 Mol Pd Wasserstoff lösen, daß aber bei 15° und 100° die Löslichkeit des Wasserstoffs beim Molenbruch 0,5 Mol Pd null wird. Bei höheren Temperaturen wird diese Löslichkeitsgrenze überschritten, mit wachsender Temperatur nimmt die Löslichkeit des Wasserstoffs in den Legierungen von 1,0 bis 0,5 Mol Pd ab und die in den Legierungen mit weniger als 0,5 Mol Pd zu. Der Grund für diese Überschreitung ist in dem Platzwechsel der Pd-Atome und der in den Mischkristallen befindlichen anderen Atomarten zu suchen.

Die Löslichkeitsgrenze bei 0,5 Mol Pd läßt sich ableiten unter folgenden Annahmen:

1. Das Wasserstoffmolekül kann in den Mischkristallen nur längs Gittergeraden wandern, welche nur mit Pd-Atomen besetzt sind.

2. Die Verteilung der Pd- und Au-Atome im Mischkristall ist die normale.

Dann kann gezeigt werden, daß Gittergeraden, welche nur mit Pd-Atomen besetzt sind, in den Mischkristallen mit weniger als 0,5 Mol Pd nicht mehr vorhanden sind, und daß die letzten nur mit Pd-Atomen besetzten Gittergeraden parallel den Würfelkanten und den Körperdiagonalen des Würfels verlaufen^{15a)}. Ferner

14) J. A. BERY, Journ. Chem. Soc. **99** (1) (1911) 463.

15) L. NOWACK, Z. anorg. u. allg. Chem. **113** (1920) 12—16.

15a) G. TAMMANN, Mischkristallreihen und ihre Atomverteilung, Leipzig 1919 S. 97.

konnte gezeigt werden, daß die Absorptionsgeschwindigkeit eines Pd-Blechtes um so größer ist, je mehr Kristallite mit Ebenen auf der Oberfläche des Bleches sich befinden, welche fast senkrecht zur Körperdiagonale des Würfels stehen¹⁶⁾. Es ist also sehr wahrscheinlich, daß die Diffusion des Wasserstoffs in dem Pd hauptsächlich auf den Gittergeraden erfolgt, welche parallel den Körperdiagonalen des Würfels verlaufen, und daß, wenn sich auf diesen fremde Atome befinden, die Fortbewegung des Wasserstoffs gehemmt wird. Tritt bei erhöhter Temperatur über etwa 150° der Platzwechsel der Pd- und der fremden Atome ein, so sind die Gittergeraden mit nur wenigen Atomen den Wasserstoffmolekülen nicht vollständig versperrt, da ja die fremden Atome mit der Zeit durch Pd-Atome ersetzt werden, worauf das Wasserstoffmolekül wieder ein Stück weiter rücken kann.

In den Figg. 3 und 4 sind die in je 100 g der Legierungen gelösten Wasserstoffmengen in mg in Abhängigkeit von der pro-

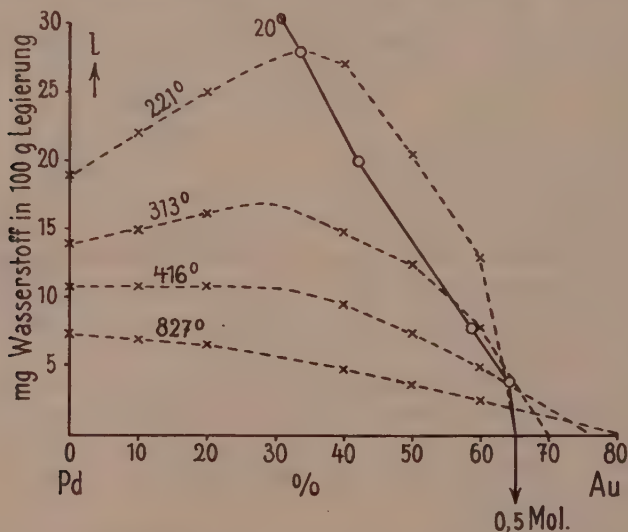


Fig. 3.

zentualen Zusammensetzung der Pd-Legierungen für verschiedene Temperaturen nach A. SIEVERTS¹⁷⁾ angegeben.

Die gestrichelten Kurven beziehen sich auf die Absorption von gasförmigem molekularen Wasserstoff nach A. SIEVERTS, die

16) G. TAMMANN und J. SCHNEIDER, Z. anorg. u. allg. Chem. **172** (1927) 43.

17) A. SIEVERTS, Z. anorg. u. allg. Chem. **93** (1916) 329.

voll ausgezogenen auf die Absorption von kathodischem Wasserstoff. Die Kurven für Temperaturen unter 100° für kathodischen Wasserstoff schneiden die Konzentrationsachse sehr nahe beim Wert von 0,5 Mol Pd, während die für höhere Temperaturen erst bei kleineren Pd-Gehalten die Konzentrationsachse schneiden. SIEVERTS fand bei Temperaturen über 200° noch eine geringe Löslichkeit des Wasserstoffs (0,28 mg) in der Legierung mit 80 % Au und in der Legierung mit 70 % Ag eine Löslichkeit von 1,2 bis 0,9 mg. Über 200° wird also die Löslichkeitsgrenze von 0,5 Mol Pd, die für 15° bis 100° gilt, deutlich überschritten, und zwar der Extrapolation nach zu urteilen um so mehr, je höher die Temperatur ist.

Qualitativ erkennt man den Einfluß des Platzwechsels auf die Löslichkeitsüberschreitung, welche nach anderen Erfahrungen über 200° eintreten muß, ganz deutlich.

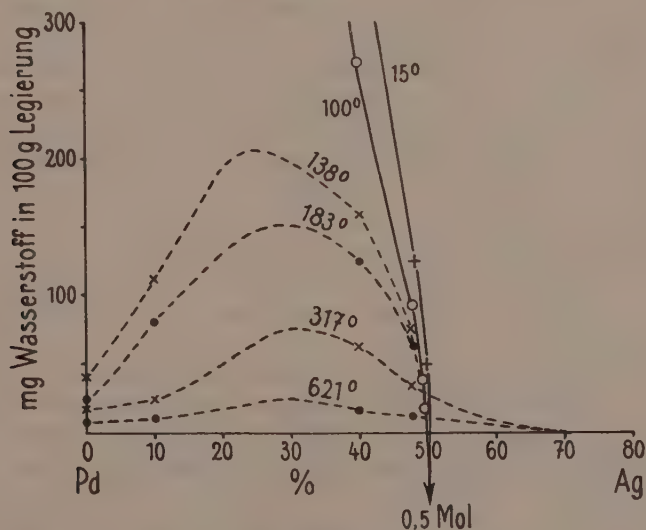


Fig. 4.

11. Das Wachsen kristalliner Ausscheidungen in Kristallen.

Aus übersättigten Mischkristallen scheiden sich während ihrer Abkühlung Teilchen aus, deren Vergrößerung, nachdem sie mikroskopisch sichtbar geworden sind, häufig unter Formveränderung vor sich geht, aus Zementitnadeln entstehen Kügelchen. Auch

wird angegeben, daß größere Teilchen auf Kosten kleinerer unter Abnahme der Zahl der kleineren wachsen.

Wird ein optisch leerer AgBr-Kristall mit dem Lichtkegel eines Ultramikroskopes durchleuchtet, so entsteht in ihm bei 20° ein sehr fein verteilter dichter Silbernebel. Erhitzt man darauf den Kristall 6 Stunden im Dunkeln, auf 350°, so vergrößern sich die Teilchen unter Abnahme ihrer Zahl. Dasselbe wird in einem belichteten AgCl-Kristall nach dem Erhitzen auf 410° während 18 Stunden noch deutlicher beobachtet¹⁸⁾.

Eine Koagulation der ausgeschiedenen Silberteilehen in Analogie mit der in kolloiden Lösungen ist in einem Medium von der Zähigkeit des AgCl bei 410° wohl ausgeschlossen, weil in ihm die BROWNSche Molekularbewegung fehlt. Auch scheint es sehr unwahrscheinlich, daß durch Destillation kleiner Teilchen in die größeren, deren Vergrößerung vor sich geht, denn die Differenz der Dampfdrucke der kleinen und größeren Teilchen kann, wenn sie überhaupt vorhanden ist, nur sehr gering sein, und der Diffusionswiderstand ist sehr groß. Daher liegt die Annahme nahe, daß beim Erhitzen die kleineren Teilchen sich auflösen und daß während des Erhitzens auf 410° in Folge von unvermeidlichen Temperaturschwankungen sich das gelöste Silber auf den größeren Teilchen ausscheidet.

Die Formänderung von Ausscheidungen, wie die der Zementitnadeln in Zementitkügelchen, kann wohl auf die Wirkung der Oberflächenspannung an ihrer Grenzfläche mit der Grundmasse zurückgeführt werden.

Die Koagulation fein verteilter Ausscheidungen in festen oder weichen anisotropen Massen, in denen die BROWNSche Molekularbewegung nicht möglich ist, muß also abgelehnt werden. Das Sichtbarwerden und Anwachsen der Ausscheidungen kann als Schrumpfungsprozeß aufgefaßt werden. Wenn in einem anisotropen Medium sich eine Ausscheidung vorbereitet, so sammeln sich die Atome oder Moleküle der künftigen Ausscheidung auf bestimmten, benachbarten Scharen von Gittergeraden an, bis es schließlich zur Ausscheidung von submikroskopischen Nadeln kommt, welche ein räumliches Gitter bilden, das an einzelnen Stellen durch Anhäufung von Beimengungen unterbrochen ist. Diese sehr feinen Gitterfäden haben die Neigung zu schrumpfen, und je feiner diese Gitterfäden sind, bei desto tieferer Temperatur kann ihr Schrumpfen einsetzen, wobei ein regellos umgrenztes mikroskopisch sichtbares Teilchen

18) R. LORENZ und K. HIEGE, Z. anorg. u. allg. Chem. 92 (1915), 31.

entsteht. Man hat sich also vorzustellen, daß jedes mikroskopisch sichtbare Teilchen ursprünglich eine ganz andere Form hatte, nämlich die eines räumlichen Fadengitters, dessen Fäden parallel den Gittergeraden verlaufen, auf denen das Sichsammeln der Moleküle vor der Ausscheidung stattfand.

Dieses Bild findet seine Stütze in folgenden Erfahrungen: erstens sind die Ausscheidungen aus Kristallen zuweilen nachweislich kristallographisch orientiert, wie der Taenit im Meteor-eisen oder die von Ni_3Si_2 im Ni_3Si , und zweitens ist die Möglichkeit des Schrumpfens von feinen Nadeln zu Kügelchen durch eine Reihe von Beobachtungen besonders für den Zementit festgestellt.

12. Das Wachsen fein verteilter Teilchen, an denen feste Lösungen übersättigt sind.

Besonders leicht wahrnehmbar sind in durchsichtigen festen Lösungen metallische Teilchen, entstanden durch die Färbung, welche sie der festen Lösung erteilen, oder auch durch submikroskopische Beobachtung. Das allgemein bekannte Beispiel ist das Goldrubinglas. Metallisches Gold löst sich in Glas in atomistischer Verteilung²⁰⁾, schnell abgekühlt ist das Glas farblos, beim Erhitzen wird es zuerst rosa und dann rot.

Von einer gewissen Temperatur an, bei der im festen Lösungsmittel der Platzwechsel der Moleküle merklich wird, werden auch die Goldatome beweglich, wodurch die Möglichkeit der Bildung von Kristallisationszentren des Goldes und ihres Anwachsens gegeben ist. Die Temperaturen, bei denen diese beiden Vorgänge gerade merklich werden, werden verschieden sein. Die Geschwindigkeit beider Vorgänge wird durch die Übersättigung und den Diffusionskoeffizienten des Goldes bestimmt, welche von der Temperatur abhängig sind. Die Bildung eines Kristallisationszentrums aus einer gewissen Anzahl von Goldatomen ist ein viel unwahrscheinlicheres Ereignis als die Anlagerung derselben Zahl von Goldatomen an ein schon vorhandenes Goldkriställchen. Daher ist zu erwarten, daß die Temperatur, bei der sich Goldatome an schon vorhandene Goldkriställchen anzulagern beginnen, besonders bei kleinen Übersättigungen tiefer liegen wird als die, bei der sich die ersten Kristallisationszentren bilden.

Die Lösungen von Gold in thüringer, fast farblosem Flaschenglase wurden hergestellt durch Zusatz von AuCl -Lösung zum

19) W. GUERTLER und G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **49** (1906) Taf. 6 Fig. 7.

20) W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. **143** (1925) 377.

Pulver des Glases, Abdampfen des Wassers unter Umrühren, Verreiben des trocknen Pulvers und Schmelzen desselben im Porzellanrohr. Die farblosen Schmelzen wurden von 1100° in Wasser abgeschreckt. Die Gläser mit 0,4; 1,6 und 2,0 % Gold wurden nach dem Abschrecken farblos und blieben es auch nach 6stündigem Erhitzen auf 700° . Dagegen war das Glas mit 3 % Gold nach dem Abschrecken schwach rosa²¹⁾.

Zur Feststellung der Temperatur des Rotwerdens wurde in einem Röhrenofen ein Temperaturgefälle erzeugt und Stückchen des rosa gefärbten Glases mit 3 % Gold im Ofen verteilt, nach 2 und 4stündigem Erhitzen war die Farbe der Stückchen schwach rosa geblieben, aber nach 6stündigem Erhitzen waren die Stücke, deren Temperatur über $352^{\circ} \pm 6^{\circ}$ gewesen war, rot geworden, während die Stücke, deren Temperatur unter $388^{\circ} \pm 6^{\circ}$ geblieben war, noch unverändert schwach rosa gefärbt waren. Die Färbung der 5 Glasstücke, die 6 Stunden lang auf 300° bis 390° erhitzt waren, war schwach rosa, und die der auf 390° bis 500° erhitzten war hellrot, eine Zunahme der Intensität der Färbung mit wachsender Temperatur war nicht zu beobachten.

Die Temperatur des Rotwerdens stimmt mit der überein, bei der das Glas seine ihm durch Abschrecken aufgezwungene Doppelbrechung beim Erhitzen verliert, welche andererseits mit der Temperatur übereinstimmt, von der an beim Abschrecken die Doppelbrechung auftritt.

Die die Doppelbrechung bedingenden Spannungen verschwinden also erst, wenn eine geringe Beweglichkeit der Goldatome im Glase einsetzt.

Ein anderes viel versprechendes Verfahren zur Bestimmung der Temperatur des Beginns der inneren Diffusion in Gläsern ist von O. HAHN²²⁾ angegeben. Er bestimmte das Emaniervermögen eines Glases, Jenaer Glas mit dem roten Strich, dem ein wenig Radium-haltiges BaCO_3 im flüssigen Zustand zugesetzt war. Von 550° an beginnt das Emanierungsvermögen sehr schnell zuzunehmen, weil die Emanation im Glase beweglich wird.

13. Die Temperatur des Beginns der Verdampfung einer flüchtigen Kristallkomponente.

Die kristallisierten Verbindungen mit hohen Bildungswärmen verdampfen ohne merkliche Dissoziation, wie viele Halogenide und

21) G. TAMMANN und H. SCHRADER, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929) 293.

22) O. HAHN und H. MÜLLER, Glastechn. Ber. **7** (1930) 380.

Oxyde. Bei geringen Bildungswärmen und sehr verschiedenen Dampfdrucken beider Komponenten tritt aber die Dissoziation nicht erst im Dampf ein, sondern schon an der Oberfläche der Kristalle, indem die flüchtigere Komponente verdampft.

Wenn die Moleküle der Komponente kleineren Dampfdrucks hierbei den Gitterverband nicht verlassen, so werden in Temperaturgebieten, in denen der Platzwechsel in den Kristallen verschwindend klein ist, nur die flüchtigeren Moleküle aus der obersten Netzebene den Kristall verlassen, die tiefer liegenden aber im Kristall verbleiben, die betreffenden Kristalle werden dann als eine stabile Verbindung angesprochen. In diesem Temperaturgebiet erscheinen auch die Kristalle der Hydrate, Ammoniakate und andere Verbindungen mit einer flüchtigen Komponente stabil zu sein. Allerdings liegt dieses Temperaturgebiet schätzungsweise unter -100° . Wenn aber mit wachsender Temperatur der Platzwechsel der Moleküle der flüchtigeren Komponente merklich wird, so werden die von der Oberfläche abgegangenen Moleküle durch solche aus dem Innern zum Teil ersetzt und gehen in den Dampfraum, dadurch bildet sich nach dem Innern des Kristalls ein Konzentrationsgefälle aus, mit dessen Abflachung die Geschwindigkeit des Verdampfens der flüchtigen Komponente stark absinkt. Tritt bei diesen Temperaturen die Bildung von Kriställchen der weniger flüchtigen Komponente auf der Oberfläche ein, so wird dadurch die Verdampfungsgeschwindigkeit der flüchtigeren sehr viel weniger verringert, als wenn jene Bildung ausbleibt, und die nicht flüchtige Komponente im Gitterverband verbleibt. Das entspricht den Erfahrungen von W. BILTZ²³⁾ bezüglich der Einstellung der Gleichgewichtsdrucke bei Ammoniakaten, welche bei der Spaltung in zwei Kristallphasen, also in Gebieten der Zusammensetzung in denen der Druck sich nicht ändert, sehr viel schneller erfolgt, als bei derselben Temperatur in Zusammensetzungsgebieten, in denen der Druck sich mit der Zusammensetzung ändert, in dem Mischkristalle auftreten.

Ein anderes Beispiel ist das von O. HÖNIGSCHMID²⁴⁾ eingehend untersuchte Verhalten des Ag_2S , welches zwischen 200° bis 300° auch bei längerem Erhitzen im Stickstoff sein Gewicht nicht ändert, aber schon wenig über 300° Schwefel abgibt, bis sein Gewicht nach einer gewissen Schwefelabgabe wieder unveränderlich wird, weil sich auf seiner Oberfläche eine Schutzschicht von Silber

23) W. BILTZ und G. T. HÜTTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. **119** (1921) 123.

24) O. HÖNIGSCHMID, Z. Elektrochem. **36** (1930).

bildet, durch welche der Schwefel diffundieren muß. Aus dem Schmelzpunkt des Ag_2S , 845° , berechnet sich die Temperatur des Beginns der inneren Diffusion zu $0,57 \times 1173 - 273 = 364^\circ$, was innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Regel, nach der diese Temperatur berechnet wurde, mit der Angabe von O. HÖNIGSCHMID übereinstimmt.

14. Die Dicken der Anlaufschichten auf Cu-Au-Legierungen und die von H_2SO_4 von ihnen abgelösten Cu-Mengen.

Bei 20° werden die Cu-Au-Mischkristalle mit 0,24 bis 1 Mol Au von schwachen Oxydationsmitteln nicht angegriffen, sie sind daher auch luftbeständig. Bei 120° aber laufen die Legierungen bis zu 0,6 Mol Au in zwei Tagen an, und in 7 Tagen bis über 0,8 Mol Au, wobei die normalen Anlauffarben um so langsamer durchlaufen werden, desto höher der Goldgehalt ist (s. S. 238).

Schwefelwasserstoff wirkt bei 20° nur bis 0,25 Mol Au ein, aber bei 103° bis 105° entstehen auch auf den Legierungen bis 0,9 Mol Au im Laufe eines Tages Anlauffarben und nach drei Tagen wird sogar die Legierung mit 0,97 Mol Au orange gefärbt²⁵⁾.

Die Diffusion der Cu-Atome an die Oberfläche der Legierungen, an der sie zusammenhängende Schichten von Cu_2O oder Cu_2S bilden, ist also bei 20° noch nicht merklich, aber bei 100° schon wahrnehmbar.

Bei kleinen Goldgehalten wird die Anlaufgeschwindigkeit von der Durchlässigkeit der Schichten für das wirkende Agens bestimmt, denn das Agens findet unter der Anlaufschicht eine überschüssige Menge von Cu-Atomen, mit denen seine Moleküle sofort reagieren. Bei größeren Goldgehalten werden aber mehr Moleküle des Agens die Schicht durchdringen, als unter ihr die zur Reaktion notwendigen Cu-Atome vorhanden sind. Bei diesen Goldgehalten wird die Verdickungsgeschwindigkeit der Anlaufschichten durch die an sie diffundierende Cu-Menge bestimmt. Die Verdickungsgeschwindigkeit der Anlaufschichten, $\frac{dy}{d \log z}$, an der Luft sinkt bei 230° und 275° zwischen 0,5 und 0,6 Mol Au schnell ab²⁶⁾. Dementsprechend ist anzunehmen, daß über 0,6 Mol Au das Anlaufen nur durch die Zahl der an die Anlaufschicht diffundierenden Cu-Atome bestimmt wird, wodurch die Möglichkeit geboten ist,

25) G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. **107** (1919) 57—62.

26) G. TAMMANN und W. RIENÄCKER, Z. anorg. u. allg. Chem. **156** (1926) 261.

aus den Dicken der betreffenden Anlaufsichten die Zahl der Cu-Atome zu berechnen, welche in einer bestimmten Zeit pro Flächeneinheit an die Anlaufsicht gelangen.

Auf Legierungen mit über 0,6 Mol Au sollten alle Agentien, welche Anlauffarben erzeugen, in gleichen Zeiten gleiche Farben hervorrufen, wenn erstens der Brechungskoeffizient der verschiedenen Anlaufsichten derselbe ist und zweitens bei der Einwirkung nicht auch Au-Atome in die Anlaufsicht mitgerissen werden. In H_2S sind die den Anlauffarben äquivalenten Luftschichtdicken bei 0,6 Mol Au nach gleichen Zeiten dicker als in der Luft, mit wachsendem Au-Gehalt nimmt aber der Unterschied erheblich ab. Um aus den äquivalenten Luftschichten die Dicke der Anlaufsicht abzuleiten, müssen jene durch den Brechungskoeffizienten, n , der Anlaufsicht dividiert werden. Wenn das unbekannte n für Cu_2S um 50 % größer ist als das n für Cu_2O , so würden von 0,8 Mol an die Dicken der Anlaufsichten in Luft und in H_2S nach gleichen Zeiten dieselben sein; zwischen 0,6 und 0,8 Mol Au sind aber nach gleichen Zeiten die Dicken der Cu_2S - größer als die der Cu_2O -Schichten. Woraus folgt, daß in diesem Au-Gehaltsintervall die Zahl der in die Sulfidschicht mit eingehenden Au-Atome größer ist als die der in die Cu_2O -Schicht mitgerissenen.

Während konzentrierte Schwefelsäure die Cu-Au-Legierungen mit 0,5 und 0,75 Mol Au bei 20° nicht angreift, gehen bei 200° merkliche Cu-Mengen in Lösung, die durch die Gewichtsabnahme der Legierungsplättchen auf der Mikrowage bestimmt wurden. Vergleicht man diese Gewichtsverluste mit den aus den Anlaufsichten berechneten, so ergeben sich folgende Cu-Mengen, welche bei 200° auf je 1 cm der Oberfläche in einer Stunde gelangen. Der Anlauf in Luft war bei 275° und 231° bestimmt worden; aus diesen Bestimmungen extrapolieren sich die folgenden Cu-Mengen:

	0,5 Mol Au	0,75 Mol Au	
Einwirkung von Luft	591.10 ⁻⁷ g	379.10 ⁻⁷ g	} bei 200° pro 1 Stunde u. 1 cm.
Einwirkung von H_2SO_4	394.10 ⁻⁷ g	268.10 ⁻⁷ g	

Die aus den Dicken der Anlaufsichten abgeleiteten Cu-Mengen sind 1,5 bis 1,4 mal so groß als die Gewichtsverluste, weil in die Cu_2O -Schicht etwas größere Au-Mengen mitgerissen werden, als von der H_2SO_4 gelöst werden. Je mehr Au mit dem Cu von der Oberfläche abgeht, um so weniger wird die Diffusion des Cu behindert.

15. Zur Ionenemission der Salze.

G. C. SCHMIDT²⁷⁾ hat gezeigt, daß Salze von einer gewissen Temperatur an das schneller wandernde Ion und dann bei höherer Temperatur auch das langsam wandernde emittieren. Mit der Zeit nimmt die Ionenemission ab, was G. C. SCHMIDT auf die sinkende Abgabe okkludierter Gase aus den Salzkristallen zurückführt.

Die Gasabgabe ist für hartes Cu und Fe durch direkte Versuche erwiesen²⁸⁾. Sie steigt beim Cu zwischen 200° und 300° schnell zu einem Maximum an, beim Fe steigt sie zwischen 300° und 320° stark an, erreicht aber ihr Maximum erst zwischen 530° und 600°. Diese Temperaturen liegen um etwa 100° höher als die des Zusammenbackens, dementsprechend sind auch die Temperaturen des Beginns der Ionenemission t_y um 200° bis 50° höher als die berechneten Temperaturen des Zusammenbackens der Salze.

	t_y	0,57 $T_s - 273^\circ$
NaCl	580	340
KCl	500	320
AgJ	250	200
AgCl	280	141.

Die Ionenemission aus NaCl und KCl beginnt erst bei erheblich höheren Temperaturen als die aus den Silbersalzen, entsprechend der Differenz ihrer Temperaturen des Zusammenbackens.

16. Die Temperatur des Beginns chemischer Reaktionen in den Gemengen von Kristallpulvern.

Die Reaktionen zwischen mehreren Kristallarten, bei denen sich nur Kristallarten bilden, also keine Gase oder flüssige Phasen, können nur nach der Richtung hin verlaufen, in der Wärme entwickelt wird, und Gleichgewichtszustände können nur bei einer bestimmten Temperatur auftreten. Diese beiden Sätze sind schon von VAN T'HOFF²⁹⁾ unter dem Namen „Unverträglichkeit kondensierter Systeme“ ausgesprochen worden. Diese allgemeinen Bedingungen sind dahin zu ergänzen, daß Gleichgewichte zwischen den Ausgangsstoffen und ihren Reaktionsprodukten nicht auftreten können, erstens, wenn die Reaktionswärme erheblich ist, mehr als 1000 cal pro Mol beträgt, und zweitens, wenn die Additivität der

27) G. C. SCHMIDT, Ann. d. Physik 82 (1927) 664.

28) G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 114 (1920) 278.

29) H. J. VAN T'HOFF, Z. phys. Chem. 1 (1887) 166.

spezifischen Wärmen für die an der Reaktion teilnehmenden Stoffe eine strenge ist⁸⁰⁾.

Der Kristallzustand bietet für den chemischen Umsatz kein Hindernis, wenn nur die Temperatur hinreichend erhöht wird, so können die Reaktionen in pulverförmigen Gemengen sogar stürmisch werden. Wesentlich ist es, daß beim Erhitzen der Gemenge mindestens für eine der Komponenten die Temperatur ihres Zusammenbackens erreicht wird.

Die Temperatur des Beginns der Reaktion wird kenntlich durch den Beginn der Wärmeentwicklung auf der ersten Erhitzungskurve im Vergleich zur zweiten. Mit ihr sind in folgender Tabelle verglichen die Temperaturen des Zusammenbackens der Komponenten.

Reaktion	Temperatur des Beginns der Reaktion	Temperatur des Zusammenbackens
1. $\text{PbO} + \text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{ZnO}$	500 °	466 ± 6 ° PbO
2. $\text{PbO} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{CuO}$	490 °	
3. $\text{PbO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{PbWO}_4$	480 °	308 ± 19 ° WO ₃
4. $\text{PbO} + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{PbMoO}_4$	460 °	435 ± 10 ° MoO ₃
5. $\text{CuO} + \text{WO}_3 \rightarrow \text{CuWO}_4$	600 °	566 ± 7 ° CuO
6. $\text{CuO} + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{CuMoO}_4$	610 °	
7. $\text{PbS} + \text{CdO} \rightarrow \text{PbO} + \text{CdS}$	440 °	470 ± 10 ° PbS
8. $\text{ZnS} + \text{PbO} \rightarrow \text{ZnO} + \text{PbS}$	400 °	390 ± 15 ° ZnS
9. $\text{ZnS} + \text{CdO} \rightarrow \text{ZnO} + \text{CdS}$	400 °	
10. $\text{ZnS} + \text{CuO} \rightarrow \text{ZnO} + \text{CuS}$	400 °	

Bei der 3., 4., 5. und 6. Reaktion müssen die Temperaturen des Zusammenbackens beider Komponenten überschritten werden, damit die Reaktion in Gang kommt, bei der 7., 8., 9. und 10. aber nur die der ersten Komponente. Die Temperatur des Zusammenbackens für CdO muß seines hohen Schmelzpunktes wegen über 400 ° liegen.

Es kommt auch vor, daß die Temperatur des Zusammenbackens mit einem Umwandlungspunkt der einen Komponente zusammenfällt, daß also in der oberhalb des Umwandlungspunktes beständigen Form der Platzwechsel besteht, in der unterhalb des Umwandlungspunktes beständigen Form der Platzwechsel aber nicht merklich ist. In solchen Fällen kann es vorkommen, daß die Temperatur des Beginns der Reaktion mit dem Umwandlungspunkt und der Temperatur des Zusammenbackens zusammenfällt.

30) G. TAMMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925) 89—98.

Reaktion ³¹⁾	Temperatur des Beginns der Reaktion	Umwandlungspunkt
$2 \text{ AgNO}_3 + \text{PbO} \rightarrow \text{Pb(NO}_3)_2 + \text{Ag}_2\text{O}$	160°	159,5°
$2 \text{ AgNO}_3 + \text{CaO} \rightarrow \text{Ca(NO}_3)_2 + \text{Ag}_2\text{O}$	160°	AgNO_3
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{PbO} \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{Ag}_2\text{O}$	440°	410°
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{Ag}_2\text{O}$	422°	Ag_2SO_4 .

Die Temperatur des Zusammenbackens des PbO liegt bei 466°, die des CaO viel höher, und doch vermögen AgNO_3 und Ag_2SO_4 bei ihren viel tiefer liegenden Umwandlungspunkten mit PbO und CaO zu reagieren.

Es können also Reaktionen zwischen Kristallen auch bei Temperaturen vor sich gehen, bei denen sowohl in der einen Ausgangskomponente als auch in der gebildeten Zwischenschicht der Reaktionsprodukte noch kein merklicher Platzwechsel besteht.

Beim Zusammenbacken zweier Kristalle derselben Zusammensetzung ist das Eintreten des Platzwechsels durch Temperatursteigerung die Bedingung für die Korngrenzenverschiebung. Das abnorme Kraftfeld an der Berührungsfläche beider Kristalle ist hier die treibende Kraft.

An der Berührungsfläche zweier Kristalle verschiedener Zusammensetzung, zwischen denen ein chemischer Umsatz stattfinden kann, ist das Kraftfeld nicht nur wegen verschiedener Orientierung der beiden Kristalle zueinander abnorm, sondern es kommen hinzu noch chemische Kräfte, welche die miteinander reagierenden Atomgruppen zueinander ziehen.

Es mögen die Kristalle eines Oxyds CuO und eines Säureanhydrids WO_3 aneinandergrenzen; die Schwerpunkte der CuO-Moleküle sind durch Kreuze, $\times$, die der WO_3 -Moleküle durch Kreise, $\circ$, bezeichnet.

Wenn die Moleküle $\times$ der $\times$ -Reihe von $\circ$ -Molekülen aus ihren Reihen gezogen werden, so entstehen Lücken in den $\times$ -Reihen, welche die folgenden $\times$ -Moleküle schließen, indem sich die Bewegung durch die ganze Reihe der $\times$ -Moleküle fortpflanzt. In umgekehrter Richtung wandern die $\circ$ -Moleküle. Dieser Vorgang ist also

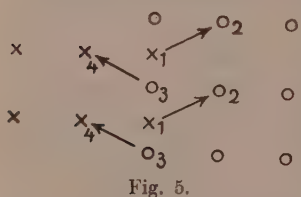


Fig. 5.

dem umgekehrten Vorgange, den man für die Ionenwanderung in Lösungen annimmt, ganz analog.

31) J. A. HEDVALL und J. HEUBERGER, Z. anorg. u. allg. Chem. 135 (1924) 49; E. KORDS, Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925) 67.

In Wirklichkeit handelt es sich um die Durchdringung zweier Raumgitter unter Weitung derselben, wobei das der Reaktionsprodukte entsteht.

Diese Vorstellung des Reaktionsmechanismus macht verständlich die Reaktionsmöglichkeit zweier Kristalle, in denen und in ihrer Zwischenschicht ein merklicher Platzwechsel noch nicht besteht, also die Reaktionsmöglichkeit bei Temperaturen unter der des Zusammenbackens der reagierenden Komponenten und ihrer Zwischenschichten. Die chemischen Kräfte verursachen die gerichtete Bewegung der Molekülreihen, bei gleicher Zusammensetzung beider Kristalle würde eine Korngrenzenverschiebung bei der betreffenden Temperatur noch nicht eintreten.

Die Wanderungsgeschwindigkeit beider Molekulararten kann verschieden sein, so verschieden, daß nur die eine wandert, ähnlich wie bei den Ionen von Salzkristallen³²⁾.

Die Frage, ob nur die Ionen der Salze wandern, oder ob auch die Oxyd- und Anhydrid-Gruppen bei der doppelten Umsetzung wandern, kann auf Grund der Resultate von W. JANDER³³⁾ dahin beantwortet werden, daß entsprechend der Auffassung von BERZELIUS der chemischen Konstitution der Salze, bestehend aus Oxyden und Säureanhydriden, gerade diese Atomgruppen nachweislich in gewissen Fällen allein und nicht die Ionen zur Wanderung befähigt sind.

17. Der Einfluß des Platzwechsels auf das elektrische Leitvermögen von Metallen und Salzen.

Das Elektronen-Leitvermögen der Metalle könnte durch den Platzwechsel der Atome gestört werden. Dementsprechend wäre von der Temperatur des Beginns des merklichen Platzwechsels eine etwas schnellere Abnahme des Leitvermögens mit wachsender Temperatur zu erwarten.

Die sorgfältigen Bestimmungen des Widerstandes einiger Metalle von L. HOLBORN³⁴⁾ ergaben, daß zwischen 0° und 500° die Widerstände nicht genau linear mit der Temperatur wachsen, sondern etwas beschleunigt, daß also $\frac{d^2 R}{dT^2} > 0$ ist. (Nur beim Pt und Pd ist $\frac{d^2 R}{dT^2} < 0$.) Ferner scheint $\frac{d^2 R}{dT^2}$ eine lineare Funktion

32) C. TUBANDT, Z. anorg. u. allg. Chem. **160** (1927) 297.

33) W. JANDER, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930) 397.

34) L. HOLBORN, Ann. d. Physik **59** (1919) 159.

der Temperatur zu sein, wie aus folgender Tabelle zu entnehmen ist.

	0—100°	100—200°	200—300°	300—400°	400—500°
Cu	2,871	2,893	2,94	3,01	3,10
$\Delta \cdot 10^2$		2,2	4,7	7	9
Ag	1,978	2,026	2,09	2,17	2,21
$\Delta \cdot 10^2$		4,8	6,4	8	4
Au	1,676	1,729	1,794	1,87	1,96
$\Delta \cdot 10^2$		5,3	6,6	7,6	9

Diese lineare Abhängigkeit von $\frac{d^2 R}{dT^2}$ spricht nicht dafür, daß der Grund der Abweichung vom linearen Verlauf im Platzwechsel zu suchen ist. Wenn die Zahl der Platzwechsel eine e -Funktion der Temperatur ist, sollte $\frac{d^2 R}{dT^2}$ auch eine solche Temperaturfunktion sein. Außerdem ist zwischen 100° bis 200°, wo der Platzwechsel merklich wird, kein schnelleres Anwachsen von $\frac{d^2 R}{dT^2}$ mit der Temperatur zu erkennen. Es scheint also der Platzwechsel die Elektronenbewegung beim Stromdurchgang nicht merklich zu beeinflussen.

Das Leitvermögen von kristallisierten Salzen nimmt mit der Temperatur auf logarithmischen Geraden zu, auf denen Knicke bei der Temperatur des Beginns des Platzwechsels zu erkennen wären. Aber die Messungen des Leitvermögens sind bis zu diesen Temperaturen nicht ausgeführt worden³⁵⁾, weil bei ihnen das Leitvermögen sehr geringe Werte hat, die schwer zu reproduzieren sind.

Der Mechanismus der Ionen-Bewegung ist ein anderer als der des Platzwechsels. Beim Stromdurchgang bewegen sich die beiden Ionenarten auf bestimmten Netzebenen gegeneinander, beim NaCl wahrscheinlich auf den Oktaederebenen. Die Geschwindigkeit dieser Bewegung wird mit wachsender Reibung abnehmen, und analoges wird auch für den Platzwechsel gelten. Daher wäre es möglich, daß auf jenen logarithmischen Geraden bei der Temperatur des merklichen Platzwechsels Knicke auftreten.

35) C. TUBANDT und E. LORENZ, Z. phys. Chem. 87 (1914) 513; G. TAMMANN und G. VESZI, Z. anorg. u. allg. Chem. 150 (1926) 355.

Die Goldbachsche Vermutung und der Schnirelmannsche Satz.

Von

E. Landau.

Vorgelegt in der Sitzung am 1. August 1930.

Einleitung.

Die Arbeit von Herrn L. SCHNIRELMANN *Ob additiwnich swoistwach tschisel* (*Über additive Eigenschaften von Zahlen*)¹⁾ enthält einen der größten Fortschritte der Zahlentheorie, die ich erlebt habe. Was ich heute zu sagen habe, bezieht sich nur auf S. 3—9 der Arbeit (und die entsprechenden Teile des Auszugs).

Als GOLDBACHSche Vermutung ist die Behauptung bekannt: Jede gerade Zahl > 2 ist Summe zweier Primzahlen (also jede ganze Zahl > 1 Summe von höchstens drei Primzahlen). Es war bisher (vergl. die Einleitung des fünften Teils *Zur Goldbachschen Vermutung* meiner *Vorlesungen über Zahlentheorie*²⁾) noch nicht einmal entschieden, ob es eine Weltkonstante P gibt, so daß jede ganze Zahl > 1 als Summe von höchstens P Primzahlen darstellbar ist. Diese Frage hat Herr SCHNIRELMANN und zwar im bejahenden Sinne gelöst.

Den Beweis des entscheidenden Hilfssatzes (seines Lemma 3) überläßt er allerdings dem Leser als völlig analog dem Beweis von Herrn BRUN³⁾ für einen anderen Satz (über Primzahlzwillinge). Und Herrn SCHNIRELMANNs restliche 6 Seiten lassen sich auf eine Seite verkürzen, wie Vergleichung der folgenden Darstellung mit dem Original zeigt.

1) Iswestija Donskowo Polytechnitscheskowo Instituta (Nowotscherkask), Bd. 14 (1930), S. 3—27 und französischer Auszug auf S. 27—28.

2) Auf S. 184, Z. 1 bitte ich 100 001 statt 100 000 zu lesen.

3) *Le crible d'Ératosthène et le théorème de Goldbach* [Skrifter utgit av Videnskapsselskapet i Kristiania, 1920, I. Matematisk-Naturvidenskabelig Klasse, Bd. 1, No. 3, 36 Seiten].

Ich publiziere diese Darstellung; denn selbst ich hatte mich bisher nie der Mühe unterzogen, Herrn BRUNS Originalarbeit oder die schon etwas vereinfachte Darstellung der Methode bei Herrn RADEMACHER⁴⁾ genau durchzuarbeiten. Aber Herr SIEGEL war so freundlich, mir, mit der BRUNSchen Methode, eine Ausarbeitung des Beweises eines Hilfssatzes vorzulegen, der etwas schwächer ist als der SCHNIRELMANNSche, jedoch für den vorliegenden Zweck ausreicht. Nachträglich erkannte ich, daß 1) auch die SCHNIRELMANNSche Größenordnung des Fehlers mit der BRUNSchen Methode zu erzielen ist, 2) der SCHNIRELMANNSche Hilfssatz (mit einem Parameter, in dem die Abschätzung gleichmäßig zu gelten hat), auch in abgeschwächter Form, gar nicht nötig ist, da ein (auf dieselbe Art beweisbarer) parameterloser Satz ausreicht.

So ergibt sich der folgende Beweis des SCHNIRELMANNSchen Satzes, den ich dem Leser in größter Breite vorlege. Ich beweise sogar (dies allerdings nur im Anhang 1) für einen Leser, der noch nichts aus der Primzahltheorie kennt, die beiden allein nötigen Hilfssätze daraus (sie stammen aus der vor-HADAMARDSchen Zeit): den Satz von MERTENS

$$(1) \quad \prod_{p \leq \xi} \left(1 - \frac{1}{p}\right) = \frac{1}{\log \xi} e^{O(1)}$$

und den noch älteren Satz von TSCHEBYSCHEF

$$(2) \quad \frac{\xi}{\log \xi} = O \sum_{p < \xi} 1.$$

Meine ganze (ich betone ausdrücklich: in allem Wesentlichen auf Herrn SCHNIRELMANN zurückgehende) Arbeit hätte vor 100 Jahren geschrieben werden können und ist auch einem Leser verständlich, der keine Differential- und Integralrechnung (geschweige denn Funktionentheorie komplexer Variabler) kennt, sondern nur Exponentialfunktion und Logarithmus.

Im Titel meiner Arbeit habe ich die GOLDBACHSche Vermutung besonders genannt. In ihrer Richtung hat Herr SCHNIRELMANN noch weit mehr bewiesen, als mein bisheriger Bericht erraten läßt. Es sei $N(\xi)$ die Anzahl der natürlichen Zahlen $< \xi$, die als Summe zweier Primzahlen darstellbar sind. Aus der GOLDBACHschen Vermutung würde

4) *Beiträge zur Viggo Brunschen Methode in der Zahlentheorie* [Abhandlungen aus dem Mathematischen Seminar der Hamburgischen Universität, Bd. 3 (1924), S. 12—30].

$$(3) \quad \lim_{\xi \rightarrow \infty} \frac{N(\xi)}{\xi} = \frac{1}{2}$$

folgen. Es schien bisher in unerreichbarer Ferne, auch nur

$$(4) \quad \lim_{\xi \rightarrow \infty} \frac{N(\xi)}{\xi} > 0$$

zu beweisen. (Unter der Annahme der Richtigkeit unendlich vieler unbewiesener Postulate haben allerdings — das war das Äußerste, was wir wußten — die Herren HARDY und LITTLEWOOD mit einem absolut konstanten $\vartheta < 1$ bewiesen, daß die Anzahl der nicht in der Gestalt $p + p'$ zerlegbaren positiven geraden Zahlen bis ξ nur $O(\xi^\vartheta)$ ist; hieraus würde allerdings (3), also (4) folgen.) Herr SCHNIRELMANN (vergl. Satz 13 nachher) hat nun (4) bewiesen. Und der Weg von (4) zu seinem Hauptsatz erfordert nur ganz wenige elementare Schlüsse.

Anhang 2 ist für den Beweis der Hauptsätze unerheblich, nimmt aber Stellung zu den drei ersten der vier SCHNIRELMANNschen Hilfssätze.

Im Folgenden bezeichnen kleine lateinische Buchstaben außer e und o durchweg ganze rationale Zahlen, die p Primzahlen, die c positive ganzzahlige Weltkonstanten; eine leere Summe bedeutet 0, ein leeres Produkt 1.

§ 1.

BRUNS algebraische Hilfsmittel.

Satz 1⁵⁾: *Es sei $q > 0$. Es sei $S_0 = 1$, $S_i = 0$ für $i > q$, S_i für $1 \leq i \leq q$ die i te elementarsymmetrische Funktion von q gegebenen positiven Zahlen. Dann ist*

$$(5) \quad S_i \leq \frac{S_1}{i} S_{i-1} \text{ für } i > 0$$

und

$$(6) \quad S_i \leq \frac{S_1^i}{i!} \text{ für } i \geq 0.$$

Beweis: 1) (5) ist für $i = 1$ und für $i > q$ klar. Für $1 < i \leq q$ tritt beim Ausmultiplizieren von S_1 mit S_{i-1} jedes der $\binom{q}{i}$ Glieder von S_i genau i mal auf. (5) ist also bewiesen.

2) (6) ist für $i = 0$ klar und folgt für $i > 0$ aus (5) durch Induktion:

5) Man braucht wohl kaum zu betonen, daß Satz 1 seit langem bekannt ist und daß (6) aus dem polynomischen Satz ohne (5) folgt.

$$S_i \leq \frac{S_1}{i} \quad S_{i-1} \leq \frac{S_1}{i} \frac{S_1^{i-1}}{(i-1)!} = \frac{S_1^i}{i!}.$$

Satz 2: Es sei $t > 0$,

$$k_0 > k_1 > \dots > k_t \geq 0,$$

$$\gamma_s > 0 \text{ für } 0 < s \leq k_0,$$

$$\varrho_i^{(m)} = \left\{ \begin{array}{l} 1 \\ \sum_{\substack{s_1 > s_2 > \dots > s_i > k_m \\ s_j \leq k\left[\frac{j-1}{2}\right] \\ (j=1, \dots, i)}} \gamma_{s_1} \dots \gamma_{s_i} \end{array} \begin{array}{l} \text{für } i = 0, \\ \text{für } 0 < i \leq 2t, \end{array} \right\} \quad 0 \leq m \leq t$$

($\varrho_i^{(m)}$ bedeutet als leere Summe 0 für $0 \leq 2m < i \leq 2t$, da sonst $k_m < k\left[\frac{i-1}{2}\right]$, $m > \frac{i-1}{2}$, $i \leq 2m$ wäre),

$$(7) \quad \varrho^{(m)} = \sum_{i=0}^{2m} (-1)^i \varrho_i^{(m)} \text{ für } 0 \leq m \leq t,$$

$$\sigma_i^{(m)} = \left\{ \begin{array}{l} 1 \\ \sum_{k_{m-1} \geq s_1 > s_2 > \dots > s_i > k_m} \gamma_{s_1} \dots \gamma_{s_i} \end{array} \begin{array}{l} \text{für } i = 0, \\ \text{für } i > 0, \end{array} \right\} \quad 1 \leq m \leq t$$

($\sigma_i^{(m)}$ bedeutet also als leere Summe 0 für $i > k_{m-1} - k_m$ und ist für $0 < i \leq k_{m-1} - k_m$ die i te elementarsymmetrische Funktion der γ_s mit $k_m < s \leq k_{m-1}$, so daß

$$(8) \quad \sum_{i=0}^{\infty} (-1)^i \sigma_i^{(m)} = \prod_{k_m < s \leq k_{m-1}} (1 - \gamma_s) \text{ für } 1 \leq m \leq t$$

ist).

Dann ist

$$(9) \quad \sum_{n=0}^i \varrho_n^{(m-1)} \sigma_{i-n}^{(m)} = \varrho_i^{(m)} \text{ für } 1 \leq m \leq t, \quad 0 \leq i \leq 2m$$

und

$$(10) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varrho^{(m)} = \varrho^{(m-1)} \prod_{k_m < s \leq k_{m-1}} (1 - \gamma_s) \\ - \sum_{n=0}^{2m-2} (-1)^n \varrho_n^{(m-1)} \sum_{u=2m-n+1}^{\infty} (-1)^u \sigma_u^{(m)} \end{array} \right. \text{ für } 1 \leq m \leq t.$$

Beweis: 1) Für $1 \leq m \leq t$, $0 \leq i \leq 2m$ ist

$$\begin{aligned} & \sum_{n=0}^i \varrho_n^{(m-1)} \sigma_{i-n}^{(m)} \\ &= \sum_{n=0}^i \sum_{\substack{s_1 > s_2 > \dots > s_n > k_{m-1} \\ s_j \leq k\left[\frac{j-1}{2}\right]}} \gamma_{s_1} \dots \gamma_{s_n} \sum_{\substack{k_{m-1} \geq s_{n+1} > \dots > s_i > k_m}} \gamma_{s_{n+1}} \dots \gamma_{s_i} \end{aligned}$$

wo rechts in $\sum_{n=0}^i$ für $n=0$ der erste, für $n=i$ der zweite Faktor 1 bedeutet. Im zweiten Faktor ist, wofern der erste von 0 verschieden ist, von selbst auch

$$s_j \leq k \left[\frac{j-1}{2} \right];$$

denn, wenn der erste Faktor nicht 0 ist, ist

$$n \leq 2(m-1), \quad m-1 \geq \left[\frac{n}{2} \right],$$

also für $i \leq j \leq n+1^*$

$$s_j \leq k_{m-1} \leq k \left[\frac{n}{2} \right] \leq k \left[\frac{j-1}{2} \right].$$

Also ist

$$\sum_{n=0}^i \varrho_n^{(m-1)} \sigma_{i-n}^{(m)} = \left\{ \begin{array}{l} 1 \\ s_1 > s_2 > \dots > s_i > k_m \\ s_j \leq k \left[\frac{j-1}{2} \right] \end{array} \right\} \gamma_{s_1} \dots \gamma_{s_i} = \varrho_i^{(m)} \text{ für } \begin{cases} i = 0, \\ 0 < i \leq 2m; \end{cases}$$

denn bei jedem solchen System $s_1, \dots, s_i$ gehört k_{m-1} genau einem der Intervalle

$$k_{m-1} \geq s_1, \quad s_n > k_{m-1} \geq s_{n+1} \text{ mit } 0 < n < i, \quad s_i > k_{m-1}$$

an. (9) ist also bewiesen.

2) Für $1 \leq m \leq t$ folgt aus (7), (8) und (9)

$$\begin{aligned} & \varrho^{(m-1)}_{k_m < s \leq k_{m-1}} (1 - \gamma_s) - \varrho^{(m)} \\ &= \sum_{n=0}^{2m-2} (-1)^n \varrho_n^{(m-1)} \sum_{u=0}^{\infty} (-1)^u \sigma_u^{(m)} - \sum_{i=0}^{2m} (-1)^i \sum_{n=0}^i \varrho_n^{(m-1)} \sigma_{i-n}^{(m)} \\ &= \sum_{n=0}^{2m-2} (-1)^n \varrho_n^{(m-1)} \sum_{u=0}^{\infty} (-1)^u \sigma_u^{(m)} - \sum_{n=0}^{2m} (-1)^n \varrho_n^{(m-1)} \sum_{i=n}^{2m} (-1)^{i-n} \sigma_{i-n}^{(m)}, \end{aligned}$$

also (wegen $\varrho_{2m-1}^{(m-1)} = \varrho_{2m}^{(m-1)} = 0$)

$$= \sum_{n=0}^{2m-2} (-1)^n \varrho_n^{(m-1)} \sum_{u=2m-n+1}^{\infty} (-1)^u \sigma_u^{(m)},$$

und (10) ist bewiesen.

Satz 3: Haben $t, k_0, \dots, k_t$ die Bedeutung aus Satz 2 und ist

$$0 < \gamma_s < 1 \quad \text{für } 0 < s \leq k_0,$$

$$L_m = \prod_{k_m < s \leq k_{m-1}} (1 - \gamma_s) \geq \frac{4}{5} \quad \text{für } 1 \leq m \leq t,$$

so ist

$$|\varrho^{(t)}| < 2 \prod_{i=1}^t L_i.$$

Beweis: Für $1 \leq m \leq t$ ist

$$\sigma_1^{(m)} = \sum_{k_m < s \leq k_{m-1}} \gamma_s < -\log L_m \leq \log \left(1 + \frac{1}{4}\right) < \frac{1}{4},$$

also nach (5) für $u \geq 1$

$$\sigma_u^{(m)} \leq \frac{\sigma_1^{(m)}}{u} \sigma_{u-1}^{(m)} \leq \sigma_{u-1}^{(m)},$$

$$\frac{1}{4} > \sigma_1^{(m)} \geq \sigma_2^{(m)} \geq \dots \text{ ad inf.,}$$

also, da die $\sigma_u^{(m)} \geq 0$ sind,

$$(11) \quad \left| \sum_{n=0}^{2m-2} (-1)^n \varrho_n^{(m-1)} \sum_{u=2m-n+1}^{\infty} (-1)^u \sigma_u^{(m)} \right| \leq \sum_{n=0}^{2m-2} \varrho_n^{(m-1)} \sigma_{2m-n}^{(m)}.$$

Nach (6) ist für $0 \leq n \leq 2m-2$

$$(12) \quad \sigma_{2m-n}^{(m)} \leq \frac{(\sigma_1^{(m)})^{2m-n}}{(2m-n)!}.$$

Nach (6) ist ferner, da $\varrho_1^{(m-1)}$ für $m > 1$ die Summe der γ_s mit $k_0 \geq s > k_{m-1}$ ist, da ferner $\varrho_n^{(m-1)} = 1$ bei $n = 0$ und bei $0 < n \leq 2m-2$ entweder 0 oder höchstens gleich der n^{ten} elementarsymmetrischen Funktion der γ_s mit $k_0 \geq s > k_{m-1}$ ist,

$$(13) \quad \varrho_n^{(m-1)} \leq \frac{(\varrho_1^{(m-1)})^n}{n!},$$

wo im Falle $m = 1$, $n = 0$ das 0^0 im Zähler die Zahl 1 bedeutet.

Aus (12) und (13) folgt

$$(14) \quad \begin{aligned} \sum_{n=0}^{2m-2} \varrho_n^{(m-1)} \sigma_{2m-n}^{(m)} &\leq \sum_{n=0}^{2m} \frac{(\varrho_1^{(m-1)})^n}{n!} \frac{(\sigma_1^{(m)})^{2m-n}}{(2m-n)!} = \frac{1}{(2m)!} (\varrho_1^{(m-1)} + \sigma_1^{(m)})^{2m} \\ &= \frac{1}{(2m)!} \left(\sum_{i=1}^m \sigma_i^{(1)} \right)^{2m} < \frac{e^{2m}}{(2m)^{2m}} \left(\frac{m}{4} \right)^{2m} = \left(\frac{e}{8} \right)^{2m} < \left(\frac{1}{2} \right)^{2m} = \frac{1}{4^m}. \end{aligned}$$

6) Die Monotonie der $\sigma_u^{(m)}$ ist keineswegs für das Gelingen des Beweises wesentlich; sondern ohne sie rechnet man einfach so:

$$\begin{aligned} \left| \sum_{u=2m-n+1}^{\infty} (-1)^u \sigma_u^{(m)} \right| &\leq \sum_{u=2m-n+1}^{\infty} \sigma_u^{(m)} \leq \sum_{u=2m-n+1}^{\infty} \frac{(\sigma_1^{(m)})^u}{u!} \\ &\leq \frac{1}{(2m-n)!} \sum_{u=2m-n+1}^{\infty} (\sigma_1^{(m)})^u = \frac{1}{(2m-n)!} \frac{(\sigma_1^{(m)})^{2m-n+1}}{1 - \sigma_1^{(m)}} < \frac{1}{(2m-n)!} (\sigma_1^{(m)})^{2m-n}, \\ \left| \sum_{n=0}^{2m-2} (-1)^n \varrho_n^{(m-1)} \sum_{u=2m-n+1}^{\infty} (-1)^u \sigma_u^{(m)} \right| &\leq \sum_{n=0}^{2m} \varrho_n^{(m-1)} \frac{1}{(2m-n)!} (\sigma_1^{(m)})^{2m-n} \end{aligned}$$

usw., und braucht nicht einmal die Formel (5).

Nach (10), (11) und (14) ist

$$\begin{aligned}
 |\varrho^{(m)}| &< |\varrho^{(m-1)}| L_m + \frac{1}{4^m}, \\
 \frac{|\varrho^{(m)}|}{\prod_{i=1}^m L_i} - \frac{|\varrho^{(m-1)}|}{\prod_{i=1}^{m-1} L_i} &< \frac{1}{4^m \prod_{i=1}^m L_i} \leq \frac{1}{4^m} \left(\frac{5}{4}\right)^m < \frac{1}{2^m}, \\
 \frac{|\varrho^{(t)}|}{\prod_{i=1}^t L_i} &= 1 + \sum_{m=1}^t \left(\frac{|\varrho^{(m)}|}{\prod_{i=1}^m L_i} - \frac{|\varrho^{(m-1)}|}{\prod_{i=1}^{m-1} L_i} \right) < 1 + \sum_{m=1}^t \frac{1}{2^m} < 2, \\
 |\varrho^{(t)}| &< 2 \prod_{i=1}^t L_i.
 \end{aligned}$$

§ 2.

BRUNS zahlentheoretische Hilfsmittel.

Definition: Für gerades $y > 0$, $d > 0$, $a \geq 0$, $k \geq 0$ bezeichne, wenn $p_1, \dots, p_k$ (im Falle $k > 0$) verschieden sind und nicht in d aufgehen,

$$F(d; p_1, \dots, p_k) \quad (\text{lies } F(d) \text{ bei } k = 0)$$

die Lösungszahl von

$$0 < z \leq y, \quad z \equiv a \pmod{d}, \quad z(z-y) \not\equiv 0 \pmod{p_r} \quad \text{für } 1 \leq r \leq k.$$

Die Argumente a, y schreiben wir nicht, da y stets fest ist und Verschiedenheit der a , auch bei mehreren F in derselben Formel, nicht stört. Ein Ausdruck

$$q F(d; p_1, \dots, p_k) \quad (\text{wo } q > 0)$$

bedeutet die Summe von q Funktionen $F(d; p_1, \dots, p_k)$ mit demselben y , aber nicht notwendig demselben a .

Nach Definition fällt F nicht, wenn hinter dem Semikolon etwas weggelassen wird. Bei $d = 1$ ist F von a unabhängig.

Es sei $v_r = 2$ für $p_r \nmid y$, $v_r = 1$ für $p_r \mid y$, also jedenfalls v_r die Anzahl der Restklassen $\text{mod } dp_r$ mit

$$z \equiv a \pmod{d}, \quad z(z-y) \equiv 0 \pmod{p_r}.$$

Satz 4:

$$\left| F(d) - \frac{y}{d} \right| \leq 1.$$

Beweis: Die Kongruenz $z \equiv a \pmod{d}$ hat in jedem vollständigen Restsystem $\text{mod } d$ genau eine Lösung. $F(d)$ ist also entweder $\left[\frac{y}{d} \right]$ oder $\left[\frac{y}{d} \right] + 1$, jedenfalls also $\geq \frac{y}{d} - 1$ und $\leq \frac{y}{d} + 1$.

Satz 5:

$$F(d; p_1, \dots, p_k) = F(d; p_1, \dots, p_{k-1}) - v_k F(d p_k; p_1, \dots, p_{k-1})$$

für $k > 0$.

(D. h. jedem a links entsprechen gewisse a' , a'' bzw. a' , a'' , a''' rechts, so daß Desgl. in Zukunft.)

Beweis: $F(d; p_1, \dots, p_k)$ ist die Differenz der Lösungszahl von

$$0 < z \leq y, \quad z \equiv a \pmod{d}, \quad z(z-y) \not\equiv 0 \pmod{p_r} \quad \text{für } 1 \leq r < k$$

minus der Lösungszahl von

$$0 < z \leq y, \quad z \equiv a \pmod{d}, \quad z(z-y) \not\equiv 0 \pmod{p_r} \quad \text{für } 1 \leq r < k, \\ z(z-y) \equiv 0 \pmod{p_k}.$$

Satz 6:

$$F(d; p_1, \dots, p_k) = F(d) - \sum_{r_1=1}^k v_{r_1} F(d p_{r_1}; p_1, \dots, p_{r_1-1}).$$

Beweis: Im Falle $k = 0$ ist die Behauptung klar. Ist sie für ein $k-1 \geq 0$ bewiesen, so ergibt sie sich für k folgendermaßen. Nach Satz 5 ist

$$\begin{aligned} F(d; p_1, \dots, p_k) &= F(d; p_1, \dots, p_{k-1}) - v_k F(d p_k; p_1, \dots, p_{k-1}) \\ &= F(d) - \sum_{r_1=1}^{k-1} v_{r_1} F(d p_{r_1}; p_1, \dots, p_{r_1-1}) - v_k F(d p_k; p_1, \dots, p_{k-1}) \\ &= F(d) - \sum_{r_1=1}^k v_{r_1} F(d p_{r_1}; p_1, \dots, p_{r_1-1}). \end{aligned}$$

Satz 7:

$$\begin{aligned} F(d; p_1, \dots, p_k) &= F(d) - \sum_{1 \leq r_1 \leq k} v_{r_1} F(d p_{r_1}) \\ &\quad + \sum_{1 \leq r_2 < r_1 \leq k} v_{r_1} v_{r_2} F(d p_{r_1} p_{r_2}; p_1, \dots, p_{r_2-1}). \end{aligned}$$

Beweis: Im Falle $k = 0$ ist die Behauptung klar. Im Falle $k = 1$ ergibt sie sich aus Satz 5 mit $k = 1$. Im Falle $k > 1$ ist nach Satz 6

$$\begin{aligned} F(d; p_1, \dots, p_k) &= F(d) - \sum_{r_1=1}^k v_{r_1} F(d p_{r_1}; p_1, \dots, p_{r_1-1}) \\ &= F(d) - \sum_{r_1=1}^k v_{r_1} (F(d p_{r_1}) - \sum_{r_2=1}^{r_1-1} v_{r_2} F(d p_{r_1} p_{r_2}; p_1, \dots, p_{r_2-1})) \\ &= F(d) - \sum_{1 \leq r_1 \leq k} v_{r_1} F(d p_{r_1}) + \sum_{1 \leq r_2 < r_1 \leq k} v_{r_1} v_{r_2} F(d p_{r_1} p_{r_2}; p_1, \dots, p_{r_2-1}) \end{aligned}$$

Satz 8: *Es sei*

$$t > 0, k = k_0 > k_1 > \dots > k_{t-1} > k_t \geq 0.$$

Wenn alle vorkommenden r_j den Bedingungen

$$(15) \quad r_1 > r_2 > \dots > r_{2t} > 0, \quad r_j \leq k_{\left[\frac{j-1}{2}\right]} \text{ für } 1 \leq j \leq 2t$$

unterworfen sind, ist

$$\begin{aligned} F(1; p_1, \dots, p_k) &\leq F(1) + \sum_{i=1}^{2t-1} (-1)^i \sum_{r_1, \dots, r_i} v_{r_1} \dots v_{r_i} F(p_{r_1} \dots p_{r_i}) \\ &\quad + \sum_{r_1, \dots, r_{2t}} v_{r_1} \dots v_{r_{2t}} F(p_{r_1} \dots p_{r_{2t}}; p_1, \dots, p_{\min(r_{2t}-1, k_t)}). \end{aligned}$$

Beweis: Für $t = 1$ folgt die Behauptung aus Satz 7 (mit $d = 1$), da dort

$$F(p_{r_1} p_{r_2}; p_1, \dots, p_{r_2-1}) \leq F(p_{r_1} p_{r_2}; p_1, \dots, p_{\min(r_2-1, k_1)}).$$

Ist die Behauptung für ein $t > 0$ wahr, so folgt sie für $t+1$ aus Satz 7 wegen

$$\begin{aligned} &F(p_{r_1} \dots p_{r_{2t}}; p_1, \dots, p_{\min(r_{2t}-1, k_t)}) \\ &= F(p_{r_1} \dots p_{r_{2t}}) - \sum_{r_{2t+1}} v_{r_{2t+1}} F(p_{r_1} \dots p_{r_{2t+1}}) \\ &\quad + \sum_{r_{2t+1}, r_{2t+2}} v_{r_{2t+1}} v_{r_{2t+2}} F(p_{r_1} \dots p_{r_{2t+2}}; p_1, \dots, p_{r_{2t+2}-1}) \end{aligned}$$

(hierin hat nämlich in der Tat r_{2t+1} über die ganzen Zahlen ≥ 1 und $\leq \min(r_{2t}-1, k_t)$, r_{2t+2} über die Werte ≥ 1 und $\leq r_{2t+1}-1 = \min(r_{2t+1}-1, k_t)$ zu laufen), wo zuletzt hinter dem Semikolon ohne Verkleinerung bei $p_{\min(r_{2t+2}-1, k_{t+1})}$ abgebrochen werden kann.

Satz 9: *Wird bei Summation über den Bereich (15)*

$$\tau = 1 + \sum_{i=1}^{2t} (-1)^i \sum_{r_1, \dots, r_i} \frac{v_{r_1}}{p_{r_1}} \dots \frac{v_{r_i}}{p_{r_i}}$$

gesetzt, so ist

$$F(1; p_1, \dots, p_k) < y\tau + 2 \prod_{m=0}^{t-1} (2k_m)^2.$$

Beweis: Nach Satz 4 und Satz 8 ist

$$\begin{aligned}
F(1; p_1, \dots, p_k) &\leq F(1) + \sum_{i=1}^{2t} (-1)^i \sum_{r_1, \dots, r_i} v_{r_1} \cdots v_{r_i} F(p_{r_1} \cdots p_{r_i}) \\
&\leq y + 1 + \sum_{i=1}^{2t} \left((-1)^i \sum_{r_1, \dots, r_i} v_{r_1} \cdots v_{r_i} \frac{y}{p_{r_1} \cdots p_{r_i}} + \sum_{r_1, \dots, r_i} v_{r_1} \cdots v_{r_i} \right) \\
&\leq y\tau + 1 + \sum_{i=1}^{2t} \sum_{r_1, \dots, r_i} 2^i \leq y\tau + \sum_{i=0}^{2t} 2^i k_0 k_1 \cdots k_{t-1} k_t \\
&< y\tau + 2^{2t+1} \prod_{m=0}^{t-1} k_m^2 = y\tau + 2 \prod_{m=0}^{t-1} (2k_m)^2.
\end{aligned}$$

§ 3.

Abschluß des Siebverfahrens.

Satz 10: Bei passendem $c > 1$ ist, wenn $p_1, \dots, p_k$ mit $p_1 < p_2 < \dots < p_k$ diejenigen Primzahlen hinter 7 bezeichnen, die $\equiv \sqrt[c]{y}$ sind,

$$F(1; p_1, \dots, p_k) = O\left(\frac{y}{\log^3 y} \prod_{p|y} \left(1 + \frac{1}{p}\right)\right).$$

Vorbemerkung: Hieraus folgt nachträglich, daß $c = 2$ das Gewünschte leistet; denn bei fallendem c steigt die linke Seite nicht.

Beweis: Nach (1) ist für $\xi > 7$

$$(16) \quad \frac{1}{c_1 \log \xi} < \prod_{7 < p \leq \xi} \left(1 - \frac{1}{p}\right) < \frac{c_1}{\log \xi},$$

also, wenn p_s die s te Primzahl hinter 7 ist, für $b > 0$

$$(17) \quad \prod_{s=1}^b \left(1 - \frac{1}{p_s}\right) < \frac{c_1}{\log p_b} < \frac{c_1}{\log(2b)}.$$

Man setze

$$(18) \quad c = 1 + 270 c_1^2.$$

Für $y > c$, ist ein p mit $7 < p \leq \sqrt[c]{y}$ vorhanden, also $k > 0$. Es werde

$$\frac{v_i}{p_i} = \gamma_i \quad \text{für } 1 \leq i \leq k$$

gesetzt.

Für $1 \leq i \leq k$ ist

$$(19) \quad 1 - \gamma_i \geq 1 - \frac{2}{11} = \frac{9}{11} \left(> \frac{4}{5}\right).$$

Es sei k_1 die (somit existierende) kleinste ganze Zahl ≥ 0 mit

$$L_1 = \prod_{k_1 < s \leq k} (1 - \gamma_s) \geq \frac{4}{5};$$

im Falle $k_1 > 0$ sei k_2 die kleinste ganze Zahl ≥ 0 mit

$$L_2 = \prod_{k_2 < s \leq k_1} (1 - \gamma_s) \geq \frac{4}{5}$$

usf.

So erhält man (von y abhängige) Zahlen $t > 0$, $k_0, \dots, k_t$ mit

$$k = k_0 > k_1 > \dots > k_{t-1} > k_t = 0,$$

$$L_m = \prod_{k_m < s \leq k_{m-1}} (1 - \gamma_s) \geq \frac{4}{5} \text{ für } 1 \leq m \leq t;$$

also sind die Voraussetzungen des Satzes 3 erfüllt. Offenbar ist (da bei $\varrho_i^{(t)}$ die Nebenbedingung $s_i > k_t$ nur $s_i > 0$ besagt)

$$\tau = \varrho^{(t)},$$

also nach Satz 3

$$|\tau| < 2 \prod_{i=1}^t L_i,$$

folglich nach Satz 9

$$(20) \quad F(1; p_1, \dots, p_k) < 2y \prod_{i=1}^t L_i + 2 \prod_{m=0}^{t-1} (2k_m)^2.$$

Nach Konstruktion der k_m ist für $1 \leq m \leq t-1$

$$(1 - \gamma_{k_m}) L_m = \prod_{k_m-1 < s \leq k_{m-1}} (1 - \gamma_s) < \frac{4}{5},$$

also nach (19)

$$L_m < \frac{4}{5} \frac{11}{9} = \frac{44}{45} = 1 - \frac{1}{45} < \left(1 - \frac{1}{135}\right)^3.$$

Für $0 \leq m \leq t-1$ ist nach (17),

$$\prod_{s=1}^k \left(1 - \frac{1}{p_s}\right) = \lambda (= \lambda(y))$$

gesetzt,

$$\log(2k_m) < \frac{c_1}{\prod_{s=1}^{k_m} \left(1 - \frac{1}{p_s}\right)} = \frac{c_1}{\lambda} \prod_{i=1}^m \prod_{k_i < s \leq k_{i-1}} \left(1 - \frac{1}{p_s}\right);$$

wegen

$$\left(1 - \frac{1}{p_s}\right)^3 < 1 - \frac{3}{p_s} + \frac{3}{p_s^2} < 1 - \frac{v_s}{p_s}$$

ist also

$$\log(2k_m) < \frac{c_1}{\lambda} \sqrt[3]{\prod_{i=1}^m L_i} \leq \frac{c_1}{\lambda} \left(1 - \frac{1}{135}\right)^m,$$

$$\log \prod_{m=0}^{t-1} (2k_m) < \frac{c_1}{\lambda} \sum_{m=0}^{\infty} \left(1 - \frac{1}{135}\right)^m = \frac{135 c_1}{\lambda},$$

$$2 \prod_{m=0}^{t-1} (2k_m)^2 < 2e^{\frac{270 c_1}{\lambda}};$$

nach (16) ist

$$\frac{1}{\lambda} < c_1 \log \sqrt[3]{y},$$

also wegen (18)

$$(21) \quad 2 \prod_{m=0}^{t-1} (2k_m)^2 < 2e^{\frac{270 c_1^2}{c} \log y} = 2y^{\frac{270 c_1^2}{1 + 270 c_1^2}} = O\left(\frac{y}{\log^2 y}\right).$$

Andererseits ist

$$\begin{aligned} \prod_{i=1}^t L_i &= \prod_{s=1}^k \left(1 - \frac{v_s}{p_s}\right) \leq \prod_{s=1}^k \left(1 - \frac{1}{p_s}\right)^{v_s} = \frac{\prod_{s=1}^k \left(1 - \frac{1}{p_s}\right)^2}{\prod_{\substack{p/y \\ 7 < p \leq \sqrt[3]{y}}} \left(1 - \frac{1}{p}\right)} \\ &\leq \frac{\lambda^2}{\prod_{p/y} \left(1 - \frac{1}{p}\right)} = \lambda^2 \prod_{p/y} \frac{1}{1 - \frac{1}{p^2}} \cdot \prod_{p/y} \left(1 + \frac{1}{p}\right) \\ &< \lambda^2 \prod_p \frac{1}{1 - \frac{1}{p^2}} \cdot \prod_{p/y} \left(1 + \frac{1}{p}\right) = O\left(\lambda^2 \prod_{p/y} \left(1 + \frac{1}{p}\right)\right). \end{aligned}$$

Nach (16) ist

$$\lambda = O\left(\frac{1}{\log \sqrt[3]{y}}\right) = O\left(\frac{1}{\log y}\right),$$

also

$$(22) \quad \prod_{i=1}^t L_i = O\left(\frac{1}{\log^2 y} \prod_{p|y} \left(1 + \frac{1}{p}\right)\right).$$

Aus (20), (21) und (22) folgt schließlich die Behauptung

$$F(1; p_1, \dots, p_k) = O\left(\frac{y}{\log^2 y} \prod_{p|y} \left(1 + \frac{1}{p}\right)\right).$$

Satz 11⁷⁾: Ist $f(y)$ die Lösungszahl von $y = p + p'$, so ist

$$f(y) = O\left(\frac{y}{\log^2 y} \prod_{p|y} \left(1 + \frac{1}{p}\right)\right).$$

Beweis: Für ungerades y ist

$$f(y) \leq 2.$$

Es sei also $y > 0$ gerade. Die Anzahl der Lösungen mit $p > \sqrt{y}$, $p' > \sqrt{y}$ ist $\leq F(1; p_1, \dots, p_k)$, da jedes p_i wegen $p_i \leq \sqrt{y}$ weder in p noch in $p - y = -p'$ aufgeht. Die Anzahl der Lösungen mit $p \leq \sqrt{y}$ oder $p' \leq \sqrt{y}$ ist $\leq 2\sqrt{y} = O\left(\frac{y}{\log^2 y}\right)$. Satz 10 gibt also die Behauptung.

Satz 12:

$$\sum_{0 < y < x} \left(\prod_{p|y} \left(1 + \frac{1}{p}\right) \right)^2 = O(x).$$

Beweis:

$$\prod_{p|y} \left(1 + \frac{1}{p}\right) \leq \sum_{a|y} \frac{1}{a},$$

also für $x > 0$

$$\begin{aligned} \sum_{0 < y < x} \left(\prod_{p|y} \left(1 + \frac{1}{p}\right) \right)^2 &\leq \sum_{0 < y \leq x} \sum_{\substack{a|y \\ b|y}} \frac{1}{ab} \\ &= \sum_{a=1}^x \sum_{b=1}^x \frac{1}{ab} \left[\frac{x}{\{a, b\}} \right], \end{aligned}$$

wo $\{a, b\} (\geq \sqrt{ab})$ das kleinste positive gemeinsame Vielfache von a, b ist. Daher ist

7) Dieser längst vermutete Satz ist bisher nirgends bewiesen worden.

$$\sum_{0 < y < x} \left(\prod_{p|y} \left(1 + \frac{1}{p} \right) \right)^2 \leq x \sum_{a=1}^x \sum_{b=1}^x \frac{1}{a^{\frac{3}{2}} b^{\frac{3}{2}}} = O(x).$$

§ 4.

Der erste SCHNIRELMANNsche Hauptsatz.

Satz 13 (erster SCHNIRELMANNscher Hauptsatz): *Ist $N(x)$ die Anzahl der in der Gestalt $p + p'$ darstellbaren $y < x$, so ist*

$$\lim_{x=\infty} \frac{N(x)}{x} > 0.$$

Beweis: Aus Satz 11 und 12 folgt (wenn $f(y)$ die Lösungszahl von $y = p + p'$ ist)

$$\begin{aligned} \sum_{y < x} f^2(y) &= O \sum_{1 < y < x} \frac{y^2}{\log^4 y} \left(\prod_{p|y} \left(1 + \frac{1}{p} \right) \right)^2 \\ &= O \left(\frac{x^3}{\log^4 x} \sum_{0 < y < x} \left(\prod_{p|y} \left(1 + \frac{1}{p} \right) \right)^2 \right) = O \left(\frac{x^3}{\log^4 x} \right). \end{aligned}$$

Andererseits ist $\sum_{y < x} f(y)$ die Lösungszahl von $p + p' < x$, also

(da jedes Paar $p < \frac{x}{2}$, $p' < \frac{x}{2}$ Lösung ist) nach (2) für $x > 4$

$$\sum_{y < x} f(y) \geq \left(\sum_{p < \frac{x}{2}} 1 \right)^2 > \frac{1}{c_3} \frac{x^2}{\log^2 x}.$$

Nun ist, da in $\sum_{y < x} f(y)$ genau $N(x)$ Glieder von 0 verschieden sind, für $x > 4$

$$\frac{1}{c_3} \frac{x^2}{\log^2 x} < \left(\sum_{y < x} f(y) \right)^2 \leq N(x) \sum_{y < x} f^2(y) < N(x) c_4 \frac{x^3}{\log^4 x},$$

$$N(x) > \frac{x}{c_5}.$$

Zusatz (SCHNIRELMANN): *Ist eine Menge von Primzahlen q gegeben und ist*

$$(23) \quad \frac{\xi}{\log \xi} = O \sum_{q < \xi} 1,$$

so gilt für die Anzahl $N(x)$ der in der Gestalt $q + q'$ darstellbaren $y < x$ auch

$$\lim_{x=\infty} \frac{N(x)}{x} > 0.$$

Beweis: Ist $f(y)$ die Lösungszahl von $y = q + q'$, so gilt die Formel des Satzes 11 a fortiori. Wegen (23) ändert sich nichts am Beweis (abgesehen davon, daß an Stelle von c_s und c_b jetzt von der Menge abhängige natürliche Zahlen treten).

§ 5.

SCHNIRELMANNS mengentheoretisches Hilfsmittel.

Satz 14⁸⁾: Gegeben sei eine Menge von Zahlen $n_1, n_2, \dots$ ad inf. mit

$$1 = n_1 < n_2 < \dots$$

Für $h \geq 1$ seien $n_1^{(h)}, n_2^{(h)}, \dots$ die wachsend geordneten positiven Zahlen, die in höchstens h Summanden n_i zerlegbar sind, $N_h(x)$ die Anzahl der $n_i^{(h)} < x$, α_h die untere Grenze von $\frac{N_h(x)}{x-1}$ für $x > 1$ (also $0 \leq \alpha_h \leq 1$). Es werde $\alpha_1 = \alpha$ gesetzt. Dann ist

$$(24) \quad 1 - \alpha_h \leq (1 - \alpha)^h.$$

Beweis: (24) ist für $h = 1$ klar. Es sei (24) für ein $h \geq 1$ wahr; dann ergibt sich die Richtigkeit für $h + 1$ folgendermaßen. Für $x > 1$ ist (da im Intervall $n_i < z < m$ für $m > n_i$ genau $N_h(m - n_i)$ Zahlen $n_i + n_j^{(h)}$ liegen), wenn $N_1(x) = N(x)$ gesetzt wird,

$$\begin{aligned} N_{h+1}(x) &\geq N(x) + \sum_{i=1}^{N(x)-1} N_h(n_{i+1} - n_i) + N_h(x - n_{N(x)}) \\ &\geq N(x) + \alpha_h \left\{ \sum_{i=1}^{N(x)-1} (n_{i+1} - n_i - 1) + (x - n_{N(x)} - 1) \right\} = N(x) + \alpha_h (x - 1 - N(x)) \\ &= (1 - \alpha_h) N(x) + \alpha_h (x - 1) \geq ((1 - \alpha_h) \alpha + \alpha_h) (x - 1), \\ \alpha_{h+1} &\geq \alpha - \alpha \alpha_h + \alpha_h, \\ 1 - \alpha_{h+1} &\leq (1 - \alpha)(1 - \alpha_h) \leq (1 - \alpha)^{h+1}. \end{aligned}$$

§ 6.

Der zweite SCHNIRELMANNsche Hauptsatz.

Satz 15 (SCHNIRELMANN): Jedes $x > 0$ ist in höchstens c_α Summanden $1, p$ zerlegbar.

8) In dieser (für unseren Zweck unnötig scharfen) Fassung steht dieser Satz nicht bei Herrn SCHNIRELMANN.

Beweis: Ist $N(x)$ die Anzahl der Zahlen $< x$, die $= 1$ oder von der Gestalt $p + p'$ sind, so ist nach Satz 13

$$\lim_{x=\infty} \frac{N(x)}{x-1} > 0,$$

also auch die untere Grenze (Weltkonstante) α von $\frac{N(x)}{x-1}$ für $x > 1$ positiv. Man wähle c_7 mit

$$(1 - \alpha)^{c_7} < \frac{1}{2},$$

so daß nach Satz 14

$$\alpha_{c_7} > \frac{1}{2}.$$

Dann ist für $x > 1$ die Anzahl der in höchstens $2c_7$ Summanden $1, p$ zerlegbaren positiven $m < x$ größer als $\frac{x-1}{2}$. Von diesen mehr als $\frac{x-1}{2}$ Zahlen $m < x$ muß also (wenn die m' auch die obige Menge bezeichnen) eine gleich einer der mehr als $\frac{x-1}{2}$ Zahlen $x - m' > 0$ sein. D. h. es ist

$$x = m + m',$$

wo die rechte Seite in höchstens $4c_7 = c_8$ Summanden $1, p$ zerlegbar ist.

Zusatz (Herrn SCHNIRELMANNS Teorema 2): *Ist eine Menge von Primzahlen q im Sinne des Zusatzes zu Satz 13 gegeben, so ist jedes $x > 0$ in Summanden $1, q$ zerlegbar, deren Anzahl eine nur von der Menge abhängige Schranke nicht übersteigt.*

Beweis: Genau wie der des Satzes 15; nur treten an Stelle von α , c_7 und c_8 von der Menge abhängige Zahlen.

Satz 16 (zweiter SCHNIRELMANNScher Hauptsatz): *Jedes $x > 1$ ist als Summe von höchstens c_8 Primzahlen darstellbar.*

Beweis: $x = 2$ ist Primzahl.

Ist $x > 2$, so ist $x - 2$ nach Satz 15 in höchstens c_8 Summanden $1, p$ zerlegbar. Tritt hierbei 1 nicht auf, so ist $x = (x - 2) + 2$ in höchstens $c_8 + 1$ Summanden p zerlegt. Tritt 1 genau einmal auf, so ist $x = (x - 3) + 3$ in höchstens c_8 Summanden p zerlegt. Tritt 1 öfter als einmal auf, so vereinige man alle Einsen zu Zweien

bzw. zu Zweien und einer Drei, und $x = (x-2) + 2$ ist in höchstens c_6 Summanden p zerlegt.

Jedenfalls leistet also $c_8 = c_6 + 1$ das Gewünschte.

Zusatz: Ist eine Menge von Primzahlen q im Sinne des Zusatzes zu Satz 13 gegeben, so gibt es Zahlen C_1, C_2 , die (wie C_3, C_4 nachher) nur von der Menge abhängen, so daß jedes $x > C_1$ in höchstens C_2 Summanden q zerlegbar ist.

Beweis: Sind q_1, q_2 die zwei kleinsten q , so sind bekanntlich z. B. alle $x \geq q_1 q_2 = C_1$ in Summanden q_1, q_2 zerlegbar. Für $x > C_1$ ist $x - C_1$ nach dem Zusatz zu Satz 15 von der Form $\sum 1 + \sum q$, wo zusammen höchstens C_3 Glieder auftreten. $C_1 + \sum 1$ ist in höchstens C_4 Summanden q zerlegbar, x also in höchstens $C_4 + C_3 = C_2$ Summanden q .

Anhang 1.

Beweis ältester Primzahlsätze.

Satz 17:

$$\prod_{p \leq x} p \leq 16^x \text{ für } x > 0.$$

Beweis: Für $n \geq 0$ geht jedes p mit $n < p \leq 2n$ nicht in $n!$ auf, wohl aber in $(2n)!$, also in der ganzen Zahl

$$\frac{(2n)!}{n! \cdot n!} = \binom{2n}{n} \leq (1+1)^{2n} = 2^{2n}.$$

Daher ist

$$\prod_{n < p \leq 2n} p \leq 2^{2n} \leq 4^{2n},$$

$$\prod_{n < p \leq 2n+1} p \leq (2n+1) 2^{2n} < 2^{2n+1} 2^{2n+1} = 4^{2n+1}.$$

Für $x \geq 0$ ist also

$$\prod_{\frac{x}{2} < p \leq x} p \leq 4^x,$$

folglich für $\xi > 0$

$$\prod_{\frac{\xi}{2} < p \leq \xi} p \leq \prod_{\frac{[\xi]}{2} < p \leq [\xi]} p \leq 4^{[\xi]} \leq 4^{\xi},$$

also für $x > 0$

$$\prod_{p \leq x} p = \prod_{n=0}^{\infty} \prod_{\substack{x \\ 2^{n+1} < p \leq \frac{x}{2^n}}} p \leq 4^{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{x}{2^n}} = 16^x.$$

Satz 18:

$$G(x) = \sum_{p \leq x} \frac{\log p}{p} = \log x + O(1),$$

also

$$(25) \quad \log \xi - c_9 < \sum_{p < \xi} \frac{\log p}{p} < \log \xi + c_9, \text{ für } \xi \geq 1.$$

Beweis: Für $x > 0$ geht p nach LEGENDRE in $x!$ genau $\sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{x}{p^n} \right]$ mal auf. Diese Anzahl ist

$$\geq \left[\frac{x}{p} \right] > \frac{x}{p} - 1$$

und

$$< \frac{x}{p} + \sum_{n=2}^{\infty} \frac{x}{p^n} = \frac{x}{p} + \frac{x}{p(p-1)}.$$

Hieraus folgt

$$e^{x \log x - x} = \frac{x^x}{e^x} < x! \leq \prod_{p \leq x} p^{\frac{x}{p} + \frac{x}{p(p-1)}} = e^{x G(x) + x \sum_{p \leq x} \frac{\log p}{p(p-1)}} < e^{x G(x) + c_{10}}$$

und

$$e^{x \log x} = x^x \geq x! \geq \prod_{p \leq x} p^{\frac{x}{p} - 1} = e^{x G(x)} \left(\prod_{p \leq x} p \right)^{-1} \geq e^{x G(x)} \cdot 16^{-x},$$

also

$$\log x - 1 - c_{10} < G(x) \leq \log x + \log 16.$$

Satz 19:

$$\sum_{p \leq \xi} \frac{1}{p} = \log \log \xi + O(1),$$

also

$$\prod_{p \leq \xi} \left(1 - \frac{1}{p} \right) = e^{-\sum_{p \leq \xi} \frac{1}{p} + O(1)} = \frac{1}{\log \xi} e^{O(1)}.$$

Beweis: Wird für $n \geq 1$

$$G(n) - \log n = H(n)$$

gesetzt, so ist

$$\begin{aligned}\sum_{p \leq \xi} \frac{1}{p} &= \sum_{2 \leq n \leq \xi} \frac{G(n) - G(n-1)}{\log n} \\ &= \sum_{2 \leq n \leq \xi} \frac{\log n - \log(n-1)}{\log n} + \sum_{2 \leq n \leq \xi} \frac{H(n) - H(n-1)}{\log n}.\end{aligned}$$

Die Reihe

$$\sum_{n=2}^{\infty} \frac{H(n) - H(n-1)}{\log n}$$

konvergiert, da nach Satz 18

$$\sum_{n=2}^m (H(n) - H(n-1)) = H(m) = G(m) - \log m = O(1)$$

ist. Also ist

$$\sum_{p \leq \xi} \frac{1}{p} = \sum_{2 \leq n \leq \xi} \frac{-\log\left(1 - \frac{1}{n}\right)}{\log n} + O(1) = \sum_{2 \leq n \leq \xi} \frac{1}{n \log n} + O(1) = \log \log \xi + O(1).$$

Satz 20:

$$\frac{\xi}{\log \xi} = O \sum_{p < \xi} 1.$$

Beweis: Nach (25) ist für $\xi \geq e^{3c_0}$

$$\begin{aligned}& \frac{\log \xi}{e^{-3c_0} \xi} \sum_{p < \xi} 1 \geq \frac{\log \xi}{e^{-3c_0} \xi} \sum_{e^{-3c_0} \xi \leq p < \xi} 1 \geq \sum_{e^{-3c_0} \xi \leq p < \xi} \frac{\log p}{p} \\ &= \sum_{p < \xi} \frac{\log p}{p} - \sum_{p < e^{-3c_0} \xi} \frac{\log p}{p} > \log \xi - c_0 - \log(e^{-3c_0} \xi) - c_0 = c_0.\end{aligned}$$

Anhang 2.

Die SCHNIRELMANNschen Hilfssätze.

Satz 21: Gegeben sei eine Menge von Zahlen $n_1, n_2, \dots$ ad inf. mit

$$1 \leq n_1 < n_2 < \dots$$

Es sei $N(x)$ die Anzahl der $n_i < x$,

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{N(x)}{x} \geq \alpha > 0.$$

Dann läßt sich jedes $x > 0$ in höchstens

$$t = 2 \left(\left\lceil \frac{\log 2}{\log \frac{1}{1-\alpha}} \right\rceil + 1 \right)$$

(das bedeutet 2 für $\alpha = 1$) Summanden n_i und höchstens B Summanden 1 zerlegen, wo B (wie B_1 nachher) nur von der Menge abhängt.

Vorbemerkung: Herrn SCHNIRELMANNS Beweis seines entsprechenden ersten Lemma ist quantitativ verrechnet, qualitativ richtig. Aber sein Wortlaut mit

$$2 \left[\frac{1}{\alpha} \right]$$

statt t ist zufällig richtig. Denn es ist

$$\left[\frac{\log 2}{\log \frac{1}{1-\alpha}} \right] + 1 \begin{cases} \leq \frac{\log 2}{-\log(1-\alpha)} + 1 < \frac{\log 2}{\alpha} + 1 < \frac{1}{\alpha} - \frac{3}{10\alpha} + 1 \leq \frac{1}{\alpha} & \text{für } 0 < \alpha \leq \frac{3}{10} \\ \leq \left[\frac{\log 2}{\log \frac{10}{7}} \right] + 1 = 2 \leq \frac{1}{\alpha} & \text{für } \frac{3}{10} < \alpha \leq \frac{1}{2} \\ = 1 \leq \frac{1}{\alpha} & \text{für } \frac{1}{2} < \alpha \leq 1 \end{cases}$$

also

$$\left[\frac{\log 2}{\log \frac{1}{1-\alpha}} \right] + 1 \leq \left[\frac{1}{\alpha} \right].$$

Beweis: Man wähle $\delta > 0$ mit

$$t = 2 \left(\left[\frac{\log 2}{\log \frac{1}{1-(\alpha-\delta)}} \right] + 1 \right),$$

also

$$(1 - (\alpha - \delta))^{\frac{t}{2}} < \frac{1}{2}.$$

Für $x > B_1 (> 0)$ ist

$$N(x) \geq (\alpha - \delta)(x - 1).$$

Bei Hinzufügung der etwa fehlenden natürlichen Zahlen $\leq B_1$ ist also, wenn $N^*(x)$ sich auf die neue Menge bezieht,

$$N^*(x) \geq (\alpha - \delta)(x - 1) \text{ für } x \geq 1.$$

Nach dem Beweis des Satzes 15 sind also alle $x > 0$ in höchstens t Summanden q, n_i zerlegbar, wo $0 < q \leq B_1$, also in höchstens t Summanden n_i und höchstens $tB_1 = B$ Summanden 1.

Satz 22: Es sei $\Phi(i)$ für $i > 0$ positiv, wachsend und

$$(26) \quad \Phi(i) = O(\sqrt{i}).$$

Es sei $0 < n_1 < n_2 < \dots$ ad inf., $n_i = O(i\Phi(i))$. Es sei $A(y, x)$ für $0 < y \leq x$ die Lösungszahl von

$$n_i - n_j = y, \quad n_i \leq x.$$

Es sei

$$(27) \quad \sum_{y=1}^x A^s(y, x) = O\left(\frac{x^s}{\Phi^s(x)}\right).$$

Dann ist, wenn $N(x)$ die Anzahl der in der Gestalt $n_i + n_j$ darstellbaren Zahlen $\leq x$ ist,

$$\lim_{x=\infty} \frac{N(x)}{x} > 0.$$

Vorbemerkung: Herr SCHNIRELMANN hat bei seinem zweiten Lemma die Relation (27) nur unter den schärferen Annahmen erhalten, daß in (26) o statt O steht und statt (27) sogar gefordert wird

$$\sum_{y=1}^s A^s(y, x) < Cs \cdot \frac{x^s}{\Phi^s(x)} \quad \text{für } s > 0, \quad x > 0,$$

wo C (desgl. $C_1, \dots, C_s$ nachher) positiv und von x und s frei ist.

Beweis: Bedeutet $M(\xi)$ die Anzahl der $n_i \leq \xi$, so ist für $x \geq 2n_1$

$$\frac{x}{2} < n_{M\left(\frac{x}{2}\right)+1} < C_1 \left(M\left(\frac{x}{2}\right) + 1\right) \Phi\left(M\left(\frac{x}{2}\right) + 1\right) \leq C_1 \cdot 2M\left(\frac{x}{2}\right) \Phi\left(\frac{x}{2} + 1\right) \leq 2C_1 M\left(\frac{x}{2}\right) \Phi(x).$$

also, wenn $f(m)$ die Lösungszahl von $m = n_i + n_j$ ist,

$$\frac{x^4}{C_2 \Phi^4(x)} < M^4\left(\frac{x}{2}\right) \leq \left(\sum_{m=1}^x f(m)\right)^2 \leq N(x) \sum_{m=1}^x f^2(m).$$

$f^2(m)$ ist die Lösungszahl von $m = n_i + n_j = n_u + n_v$; ist hierin $i = u$, so gibt es $f(m) \leq 1 + \frac{f^2(m)}{2}$ solche Quadrupel; ist $i \geq u$, so

ist der Beitrag dieser Quadrupel zu $\sum_{m=1}^x f^2(m)$ höchstens $2 \sum_{y=1}^x A^2(y, x)$;

denn in $i > u$, $y = n_i - n_u = n_v - n_j$ ist $1 \leq y \leq x$, alle $n_v \leq x$. Also ist

$$\sum_{m=1}^x f^2(m) < \frac{x}{2} + \frac{1}{2} \sum_{m=1}^x f^2(m) + C_3 \frac{x^3}{\Phi^3(x)},$$

$$C_2 \frac{x^4}{\Phi^4(x)} < N(x) \left(x + 2C_3 \frac{x^3}{\Phi^3(x)}\right) < C_4 N(x) \frac{x^3}{\Phi^3(x)},$$

$$N(x) > \frac{x}{C_5}.$$

Satz 23: Bedeuten die n_i des Satzes 22 die Primzahlen und $A(y, x)$ dasselbe wie dort, so ist für $x > 1$, $0 < y \leq x$

$$A(y, x) < c_{11} \frac{x}{\log^2 x} \prod_{p/y} \left(1 + \frac{1}{p}\right).$$

Vorbemerkung: Bis auf seinen numerischen Faktor, den ich (mit hierbei erlaubter Abänderung von $\prod_{p/y} \left(1 + \frac{1}{p-2}\right)$ in $\prod_{p/y} \left(1 + \frac{1}{p}\right)$) durch c_{11} ersetzt habe, ist dies Herrn SCHNIRELMANNs Lemma 3.

Beweis: Für ungerades y mit $0 < y \leq x$ ist $A(y, x) \leq 1$. Für gerades y mit $0 < y \leq x$ ist die Anzahl der Lösungen von $y = p - p'$, $p \leq x$ mit $p > \sqrt{x}$, $p' > \sqrt{x}$ höchstens $F(1; p_1, \dots, p_k)$, wenn $z \leq x$ statt $z \leq y$ in der alten Definition von F geschrieben wird und $p_1, \dots, p_k$ mit $p_1 < p_2 < \dots < p_k$ diejenigen Primzahlen hinter 7 bezeichnen, die $\leq \sqrt{x}$ sind. Denn p_i geht wegen $p_i \leq \sqrt{x}$ weder in p noch in $p - y = p'$ auf. Die Anzahl der Lösungen mit $p \leq \sqrt{x}$ oder $p' \leq \sqrt{x}$ ist $\leq 2\sqrt{x} = O\left(\frac{x}{\log^2 x}\right)$. Die Beweismethode des Satzes 10 gibt für $0 < y \leq x$ bei geradem y

$$F(1; p_1, \dots, p_k) < c_{12} \frac{x}{\log^2 x} \prod_{p/y} \left(1 + \frac{1}{p}\right).$$

Damit ist alles bewiesen.

Berichtigung zu S. 259.

Z. 2—3 streiche , wofern der erste von 0 verschieden ist,
Statt Z. 5—6 lies denn für $n+1 \leq j \leq i$ ist

$$j \leq 2m, \quad \left[\frac{j-1}{2} \right] \leq m-1,$$

Z. 7 streiche für $i \leq j \leq n+1$

Z. 8 streiche $\leq k_{\left[\frac{n}{2} \right]}$

Quantenchemie mehratomiger Moleküle.

Von

W. Heitler und G. Rumer.

Vorgelegt von M. BORN in der Sitzung am 21. November 1930.

§ 1.

In der vorliegenden Note wird der Versuch gemacht, die quantenmechanische Valenztheorie auf mehratomige Moleküle auszudehnen. Dieselben Annahmen, die bei den zweiatomigen Molekülen gemacht wurden, sollen auch hier gemacht werden. Dort führten sie zu einer Theorie der Wechselwirkung der Atome, die nur von den Valenzzahlen, nicht aber von der individuellen Natur der Atome abhängig ist¹⁾.

Diese Annahmen sind nebst einigen vereinfachenden Voraussetzungen, die wir machen wollen, folgende:

1. Wir betrachten nur die erste Näherung des Störungsverfahrens, bei dem die Energie, abgesehen von der COULOMBSchen Energie der Ladungsverteilung eine Funktion der Austauschintegrale (abgekürzt A.I.) ist. Wir vernachlässigen also insbesondere die Polarisierung.

2. Die Atome seien im *S*-Zustand. Die formalen Resultate ändern sich jedoch nicht, wenn ein Atom im *P*-Zustand ist und die Atome auf einer Geraden angeordnet sind²⁾. Die Eigenfunktion jedes Atoms sei schon ohne Spin antisymmetrisch in den Leuchtelektronen. Besitzt das Atom *n* Leuchtelektronen, so ist die Multiplizität seines Zustandes *n*+1 und die Valenzzahl *n*. Abgeschlossene Schalen können, wie immer, außer Acht bleiben. — Ausnahmen werden besonders erwähnt.

3. Das Vorzeichen der A.I. ist negativ. Der Koeffizient vor einem A. I. in der Energieformel ist für Anziehung bzw. Abstoßung entscheidend. Ein positiver Koeffizient bedeutet also Anziehung

1) Zusammenfassender Bericht: W. HEITLER, Phys. Zs. 31, 185, 1930.

2) Diese Annahme ist notwendig, damit der Drehimpuls um eine Kernverbindungslinie ein Integral bleibt.

der betreffenden Atome, ein negativer Abstoßung. Da hier keine andern A. I. auftreten, als bei den zweiatomigen Molekülen, die experimentell fast alle gut untersucht sind, so kann man diese Vorzeichenannahme auch als — überall bestätigte — Erfahrungstatsache ansehen.

4. Wir vernachlässigen die Abänderungen infolge der unvollkommenen Orthogonalität der Atomeigenfunktionen. Dies hat unter anderem zur Folge, daß nur Austausche zwischen je zwei Atomen berücksichtigt werden müssen. Dagegen machen wir im allgemeinen keine Voraussetzungen über die Nachbarschaft der Atome; im Gegenteil, die Anordnung soll sich aus der Theorie selbst ergeben.

In der Behandlung des Mehrkörperproblems wurden bis vor kurzem allgemeine gruppentheoretische Methoden verwandt. Diese erwiesen sich aber für unser Problem in der Durchführung als zu umständlich³⁾. Ein großer Fortschritt wurde durch SLATER und BLOCH erzielt, welche gezeigt haben, daß man in dem für die Physik wichtigen Fall (bei Berücksichtigung des Spin's sind die Eigenfunktionen des Gesamtsystems antisymmetrisch) die allgemeine Gruppentheorie entbehren kann⁴⁾. M. BORN⁵⁾ hat die Theorie der zweiatomigen Moleküle auf diese Weise sehr einfach neu abgeleitet.

§ 2.

Wir schließen uns eng an die Behandlung von M. BORN an. Es seien $A, B, C \dots$ Atome mit je $n_a, n_b, n_c, \dots$ Leuchtelektronen. Die spinfreien Eigenfunktionen seien $u_a (1 \dots n_a)$, und antisymmetrisch in ihren Argumenten. Ergänzen wir sie noch durch Spinfunktionen, so haben wir u_a noch mit einer in den Spinvariablen symmetrischen Spinfunktion zu multiplizieren. Es existieren $n_a + 1$ solche Funktionen φ_{r_a} (deshalb hat der Atomzustand die Multiplizität $n_a + 1$). Jede dieser Spinfunktionen ist durch Angabe der Zahl r_a , der nach „rechts gerichteten Spins“, charakterisiert. $r_a = 0, 1 \dots n_a$. Eine Eigenfunktion des ungestörten Problems entsteht aus einem Produkt

$$u_a \varphi_{r_a} u_b \varphi_{r_b} \dots$$

3) Ein einfaches Beispiel wurde von einem von uns (H) durchgerechnet. Dem Verfasser ist dabei ein Rechenfehler unterlaufen. (Vgl. Phys. Zs. I. c. § 11, (1) und diese Arbeit (1)). Das qualitative Resultat bleibt unberührt.

4) SLATER, Phys. Rev. 34, 1293, 1929, F. BLOCH, Zs. f. Phys. 57, 545, 1929. In Wirklichkeit ist die SLATER-BLOCHsche Methode, die Energiewerte des Mehrkörperproblems zu erhalten, identisch mit dem FROBENIUSSchen Verfahren, die Gruppencharaktere zu berechnen. Diese Bemerkung verdanken wir einer freundlichen Mitteilung von Frl. T. EHRENFEST.

5) M. BORN, Zs. f. Phys. 64, 729, 1930.

durch Antisymmetrisierung. Diese nun vollständig antisymmetrische Funktion werde mit

$$\psi_{r_a, r_b \dots}$$

bezeichnet.

Die Gesamtheit aller Eigenfunktionen wird geliefert durch die Betrachtung aller möglichen Spinkombinationen $r_a, r_b \dots$. Das Störungsproblem läuft auf die Bildung einer Störungsmatrix:

$$H_{r_a r_b \dots, r'_a r'_b \dots} = (H \psi_{r_a r_b \dots}, \psi_{r'_a r'_b \dots}) = \int \psi_{r'_a r'_b \dots}^* H \psi_{r_a r_b \dots}$$

hinaus. Hierbei ist H die Störungsfunktion zwischen den Atomen, $\int$ bedeutet: Integration über den Elektronenraum, Summation über die Spinvariablen. Wegen der Orthogonalität der Spinfunktionen wird aber jedes Matrixelement gleich Null, für das

$$r_a + r_b + \dots \neq r'_a + r'_b \dots$$

Das Hauptachsenproblem der Störungsmatrix zerfällt somit in eine Reihe von „kleinen“ Hauptachsenproblemen, von denen jedes durch Angabe der Gesamtzahl der nach rechts gerichteten Spins

$$r = r_a + r_b + \dots$$

oder der Gesamtspinkomponenten

$$\sigma = r_a - \frac{n_a}{2} + r_b - \frac{n_b}{2} + \dots = r - \frac{n}{2}$$

gegeben ist.

Jedes Matrixelement $H_{r_a r_b \dots, r'_a r'_b \dots}$ besteht aus einer Summe von Austauschintegralen. Wir bezeichnen mit

$$(AB) = \int H u_a u_b T(u_a u_b)$$

das Austauschintegral zwischen den Atomen A und B . Dabei bedeutet T , daß in den Argumenten von $u_a u_b$ ein Elektron von A mit einem Elektron von B vertauscht werden soll. (AB) hängt nur von dem Abstand der Atome A und B ab. Wie bei M. BORN ausgeführt wird, tritt in dem Diagonalelement

$$H_{r_a r_b \dots, r'_a r'_b \dots}$$

jedes dieser A. I. (mit negativem Zeichen) so oft auf, als es in der Verteilung $r_a, r_b \dots$ Vertauschungen von gleichgerichteten Spins zwischen den Atomen A und B gibt.

Die nicht diagonalen Elemente dagegen sind, wie man leicht einsehen kann und wie schon F. BLOCH (l. c.) gezeigt hat, nur dann von Null verschieden, wenn die Verteilung

$$(k) = r'_a, r'_b \dots$$

aus der Verteilung

$$(i) = r_a, r_b \dots$$

durch eine Vertauschung von genau zwei verschiedenen gerichteten Spins entsteht. Im allgemeinen gibt es mehrere etwa p solche Vertauschungen zwischen zwei Atomen A und B die (k) in (i) überführen. Umgekehrt gibt es auch mehrere Vertauschungen, etwa q , die (i) in (k) überführen. Dagegen kann man (k) aus (i) (und (i) aus (k)) immer nur durch Vertauschung von Elektronen zweier ganz bestimmter Atome (etwa A und B) erzeugen. Dann ergibt sich:

$$H_{ik} = H_{ki} = -\sqrt{pq} (A B)$$

Es seien z. B. A, B, C 3 Atome mit resp. 1, 2, 3 Leuchtelektronen. Betrachten wir z. B. die beiden Verteilungen:

	A	B	C
(i)	+	+ -	+ - -
(k)	+	+ +	- - -

$\pm$ bedeutet nach $\frac{\text{rechts}}{\text{links}}$ gerichteten Spin.

So sind die Diagonalelemente:

$$-H_{ii} = (A B) + 3 (B C) + (A C)$$

$$-H_{kk} = 2 (A B)$$

(k) entsteht aus (i) durch eine, (i) aus (k) durch 6 Vertauschungen, wie die Figur zeigt. Folglich ist:

$$-H_{ik} = -H_{ki} = \sqrt{6} (B C).$$

Die Störungsenergien aller Zustände mit gegebenem σ sind die Wurzeln des entsprechenden, hier geschilderten Hauptachsenproblems. Wie aus dem Vektormodell ersichtlich ist, sind hierin alle Wurzeln enthalten, für die der Betrag des Gesamtspins des ganzen Gebildes $s \geq \sigma$ ist. Wir suchen die Wurzeln für ein bestimmtes s . Um sie zu erhalten, bilden wir

1. Die Summen aller Wurzeln $\sum \epsilon_\sigma$
2. " " " " Quadrate der Wurzeln $\sum \epsilon_\sigma^2$
3. " " " " dritten Potenzen $\sum \epsilon_\sigma^3$ usw.

für $\sigma = s$ und $\sigma = s + 1$.

Bilden wir die Differenzen.

$$\sum \epsilon_{\sigma+1} - \sum \epsilon_\sigma = \sum \epsilon_s, \quad \sum \epsilon_{\sigma+1}^2 - \sum \epsilon_\sigma^2 = \sum \epsilon_s^2 \dots$$

so erhalten wir sämtliche symmetrischen Funktionen der Wurzeln, die zum Gesamtspin s gehören. Hieraus gewinnt man alle Wurzeln ϵ_s durch Auflösung einer algebraischen Gleichung, die im allgemeinen von höherem Grad sein wird. Für zwei Atome war sie bekanntlich immer linear.

Im Folgenden teilen wir die Resultate für einige einfache Moleküle mit⁶⁾.

§ 3.

Die COULOMBSche Energie ist überall noch hinzu zu addieren.

I. A_n sei ein n -wertiges Atom, H der Repräsentant eines einwertigen Atoms, Valenztheoretisch ist dann sicher ein Molekül



möglich. Die beiden H bzw. A Atome unterscheiden wir durch Indizes H_1, H_2 bzw. A_1, A_2 . Um nicht so viel schreiben zu müssen, nehmen wir der Bequemlichkeit halber, die Anordnung der Atome, so wie oben an und berücksichtigen nur Wirkungen zwischen Nachbarn. Für $s = 0$ ergibt sich dann die Energie

$$(1) \quad \varepsilon_{\pm} = (n-1)(A_1 A_2) - \frac{n-1}{2} (A_1 H_1 + A_2 H_2) \\ \pm \sqrt{(A_1 A_2)^2 + \left(\frac{n+1}{2}\right)^2 (A_1 H_1 + A_2 H_2)^2 - A_1 A_2 (A_1 H_1 + A_2 H_2)}.$$

Zur Diskussion entfernen wir einmal die beiden H -Atome, sodaß $A_1 H_1 + A_2 H_2 \ll A_1 A_2$, das andere Mal die beiden AH -Gruppen, sodaß $A_1 A_2 \ll A_1 H_1$. Es zeigt sich, daß nur ε_+ für eine Molekülbildung in Frage kommt, da in ε_- nach der Trennung der beiden AH -Gruppen sich das A - und H -Atom abstoßen (Energie $-n(AH)$). Entwickeln wir bis zu linearen Gliedern in den jeweils kleinen Größen, so erhalten wir⁷⁾

$$\varepsilon_+ = \underbrace{(A_1 H_1) + (A_2 H_2)}_{\text{zwei } AH\text{-Moleküle}} + \underbrace{\frac{n^2-2}{n+1} (A_1 A_2)}_{\text{Anziehung für } n \geq 2}$$

$$\varepsilon_- = \underbrace{n(A_1 A_2)}_{\text{ges. } A_1 A_2\text{-Molekül}} - \underbrace{\frac{n}{2} [(A_1 H_2) + (A_2 H_1)]}_{\text{Abstoßung, d. h. Aktivierung.}}$$

Die beiden AH -Gruppen ziehen sich an, sobald $n \geq 2$, in Übereinstimmung mit der Valenztheorie. Dagegen bleibt nach Entfernen der H -Atome ein gesättigtes $A_1 A_2$ -Molekül zurück,

6) Methodisch sei erwähnt, daß man viele Rechnungen sparen kann, (in allen folgenden Beispielen z. B. die Berechnung der Nichtdiagonalglieder), wenn man beachtet, daß aus dem Vektormodell und den bekannten Resultaten für zweiatomige Moleküle (siehe Anm. 7) die Energiewerte für den Grenzfall folgen, daß alle Atome bis auf 2 ins Unendliche gerückt sind.

7) Die Energie eines zweiatomigen Moleküls AB , wo A n , B m Elektronen besitzt, ist nach W. HEITLER und M. BORN l. c.

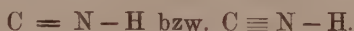
$$\varepsilon_s = \left(\frac{n+m}{2} + \left(\frac{n-m}{2} \right)^2 - s^2 - s \right) (AB).$$

im Gegensatz zu den valenztheoretischen Erwartungen. Die beiden H -Atome werden zunächst abgestoßen, erst bei kleineren Entfernungen löst sich allmählich die n -fache A - A -Bindung zu Gunsten je einer A - H -Bindung. Um das H - A - A - H -Molekül zu bilden, ist also erst eine Aktivierungs-Energie nötig⁸⁾.

II. Blausäure CNH . Entsprechend ihrem chemischen Verhalten schreiben die Chemiker der Blausäure verschiedene Formeln zu. Die „gewöhnliche“ Form:



und die „Iso“form (sie kommt nur in den Derivaten, z. B. den Isonitrilen vor):



Da die Theorie einen homöopolar-5wertigen Stickstoff nicht kennt, kommt von der Isoform nur die erste mit einem 2wertigen C -Atom in Frage. Die Theorie ergab für ein 4wertiges C -Atom (^3S -Zustand) und für $s = 0$

$$(2) \quad \varepsilon = 3(CN) + (CH) - 3(HN).$$

Da also vom C -Atom N und H angezogen werden, H und N sich aber abstoßen, so folgt ohne weiteres die „gewöhnliche“ Form. Für ein 2wertiges C -Atom⁹⁾ (die A. I. haben hier natürlich andere Zahlwerte) folgt

$$(3) \quad \varepsilon = 2(CN) + (NH) - 2(CH)$$

d. h. die „Iso“form.

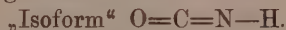
Die Isoform kann auch mit einem 4wertigen C -Atom gebildet werden, wenn $s = 1$ (zwei freie Valenzen: $>C = N - H$)

$$\varepsilon_{+,-} = \frac{3}{2}(CN) - (NH) \pm \sqrt{\frac{9}{4}(CN)^2 + 4(NH)^2}.$$

Für große Entfernungen CN gibt ε_+ Anziehung, also Molekülbildung:

$$\varepsilon_+ \sim = (NH) + \frac{3}{2}(CN) + \dots$$

III. Cyansäure $CNOH$. Die Chemiker kennen zwei Formen:



8) Das erste Beispiel für einen Aktivierungsvorgang in der Quantenmechanik stammt von F. LONDON, Zs. f. El. chem. 35, 552, 1929.

9) Der Grundzustand von C ist ^3P , also gegen Wasserstoff 2wertig. Dementsprechend gibt es zwei verschiedene A. I. (CN) je nachdem, ob das Gebilde schließlich in einem Σ - oder II -Term ist. Daß das Vorzeichen der A. I. noch dasselbe bleibt, folgt aus der Erfahrung. (CN) -Banden. Vgl. z. B. W. HEITLER und G. HERZBERG, Zs. f. Phys. 53, 52, Fig. 1.)

Die gewöhnliche Form kommt gewöhnlich nicht vor, sondern nur in gewissen Derivaten, z. B. wenn O durch S ersetzt wird. Ihr Vorkommen hängt von Zufälligkeiten ab. Die Isoform kommt immer vor.

Theoretisch ist zu beachten, daß das O-Atom nicht unseren Voraussetzungen entspricht, sondern in einem ^3P -Zustand ist, und außer den beiden Valenzelektronen ein Elektronenpaar in der äußersten Schale besitzt. Die Theorie wird dadurch nicht wesentlich komplizierter¹⁰⁾. Es gibt zwei Austausche zwischen einem O und einem anderen Atom: Austausch eines alleinstehenden Elektrons und Austausch eines Paar-Elektrons. Wir unterscheiden sie durch z. B.

(OH) und (OH)_P.

Das O-Atom besitzt ferner 3 entartete Eigenfunktionen mit den magnetischen Quantenzahlen $m = -1, 0, +1$. Alle A. I., die O enthalten sind verschieden, je nachdem, ob man $m = 0$ oder $m = 1$ (oder -1) wählt, d. h. für das Gesamtsystem den Σ ($m = 0$) oder den Π ($m = 1$ oder -1) Zustand betrachtet. Die folgenden Formeln gelten für den Σ und Π Zustand, je nachdem, mit welchen Eigenfunktionen des O-Atoms die A. I. gebildet sind. Um wieder nicht zu viel zu schreiben, vernachlässigen wir Wirkungen zwischen Nichtnachbarn. Dann wird die Energie (für $s = 0$):

$$(4) \text{ gew. Form } \varepsilon_{+,-} = \frac{3}{2}(\text{CN}) - \frac{1}{2}(\text{OH}) \pm \sqrt{\frac{9}{4}(\text{CN} + \text{OH})^2 + 4(\text{CO})^2} \\ - (\text{OH})_P - 4(\text{CO})_P$$

$$(4a) \text{ „Isoform“ } \varepsilon_{+,-} = \frac{3}{2}(\text{CN}) - (\text{NH}) \pm \sqrt{\frac{9}{4}(\text{CN})^2 + 4(\text{CO} + \text{NH})^2} \\ - 4(\text{CO})_P.$$

Trennen wir zunächst in der Mitte (nur ε_+ hat Aussicht auf Molekülbildung), so wird

$$(5) \quad \varepsilon_+ = \underbrace{3(\text{CN})}_{\text{CN-Mol.}} + \underbrace{(\text{OH}) - (\text{OH})_P}_{\text{OH-Mol.}} - \underbrace{4(\text{CO})_P}_{?}$$

bzw.

$$(5a) \quad \varepsilon_+ = \underbrace{(\text{NH})}_{\text{NH-Mol.}} + \underbrace{2(\text{CO}) - 4(\text{CO})_P}_{\text{CO-Mol.}} + \underbrace{\frac{3}{2}(\text{CN})}_{\text{Anziehung.}}$$

(OH) - (OH)_P hat das zur Molekülbildung geeignete Vorzeichen (wenigstens für den Π -Term), denn es ist gerade die Austauschenergie des (OH) im Dublettzustand und erfahrungsgemäß ist dies

10) Ausführliche Behandlung bei M. BORN l. c.

der stabile Molekülzustand (³II). Dasselbe dürfen wir wohl für $2(\text{CO}) - 4(\text{CO})_P$ annehmen¹¹⁾. $-4(\text{CO})_P$ wird wohl kaum eine nennenswerte Anziehung geben, jedenfalls ist sie wesentlich geringer als in dem stabilen Molekülzustand¹²⁾ von CO, der die Energie $2(\text{CO}) - 4(\text{CO})_P$ hat.

(5) zeigt, daß das Verhalten in großer Entfernung nicht sicher ist. Bei kleiner Entfernung hängt alles von den Größenverhältnissen der andern A. I. ab. Es ist verständlich, daß die Existenz der gewöhnlichen Form vom Zufall abhängt. Dagegen zeigt (5a) eindeutig Anziehung, unabhängig von den andern A. I., wie es der Erfahrung entspricht.

Denken wir uns die äußeren Atome H und N bzw. H und O entfernt, so erhalten wir als Energie

$$(6) \text{ gew. Form } \varepsilon = \underbrace{2(\text{CO}) - 4(\text{CO})_P}_{\text{CO-Mol.}} + \underbrace{\frac{3}{2}(\text{CN})}_{\text{Anziehung}} - \underbrace{\frac{1}{2}(\text{OH}) - (\text{OH})_P}_{\text{Abstoßung}}$$

$$(6a) \text{ Isoform } \varepsilon = \underbrace{3(\text{CN})}_{\text{CN-Mol.}} - \underbrace{(\text{NH})}_{\text{Aktiv.}} - \underbrace{4(\text{CO})_P}_{?}$$

Das N-Atom wird bei der gewöhnlichen Form angezogen, entsprechend den freien Valenzen des CO-Moleküls. Das H-Atom wird abgestoßen. (Falls das ganze Molekül existiert, muß es erst eine Aktivierungsenergie leisten.) Bei der Isoform muß das H-Atom ebenfalls zuerst eine Aktivierungsenergie leisten, während das O-Atom sich auf unbekannte Weise verhält.

Diese Beispiele mögen genügen, um die Brauchbarkeit der Methode zu erläutern. Eine ausführliche Arbeit erscheint später an einer anderen Stelle; sie wird auch mehr Material enthalten.

Göttingen, Institut für theoret. Physik, 1. November 1930.

11) Zwar entstehen die hinreichend bekannten Zustände des CO-Moleküls aus einem C-Atom im ³P-Zustand. Bei uns ist C 4wertig (³S-Zustand). Da aber bei allen Molekülen, die aus O und einem Atom im S-Zustand bestehen (z. B. OH, NO) die Terme kleinster Multiplizität stabile Molekülzustände (und zwar die [I]-Terme), die großer Multiplizität Abstoßung geben, so ist anzunehmen, daß diese Regel auch bei CO (C im ³S-Term) gültig bleibt. $2(\text{CO}) - 4(\text{CO})_P$ ist aber die Austauschenergie für den Zustand kleinster Multiplizität (Triplett) und bedeutet folglich Molekülbildung.

12) Der Quintettzustand (Energie $-2(\text{CO}) - 4(\text{CO})_P$) bedeutet wahrscheinlich schon Abstoßung (nach der Analogie von OH, NO).

Zur quantentheoretischen Berechnung molekularer Bindungsenergien.

Von

Hermann Weyl, Göttingen.

Vorgelegt in der Sitzung am 21. November 1930.

1. Mathematische Vorbemerkungen über Symmetriep- operatoren und symmetrische lineare Transformationen von Tensoren.

Auf eine Funktion $\psi(x_1 \dots x_r)$ von f , denselben Wertebereich durchlaufenden Argumenten x kann man eine Permutation s derselben ausüben; die hervorgehende Funktion werde mit $s\psi$ bezeichnet. Allgemeiner kann man auf ψ einen *Symmetriepoperator*

$$a = \sum_s a(s) \cdot s$$

anwenden, wodurch aus ψ die Funktion

$$\psi = a\psi, \quad \dot{\psi} = \sum_s a(s) \cdot s\psi$$

entsteht. Solche Symmetriepoperatoren lassen sich addieren und multiplizieren, d. h. hintereinander ausführen. In der Tat ist

$$b(a\psi) = c\psi,$$

wo die Komponenten des Produkts $c = ba$ aus

$$c(s) = \sum_{(tt'=s)} b(t) a(t')$$

zu bestimmen sind; die Summe erstreckt sich über alle Paare von Permutationen t, t' , welche das Produkt $tt' = s$ ergeben.

Alle Funktionen ψ' von der Form

$$(1) \quad \psi' = e\psi$$

bilden eine *Symmetrieklasse*; der feste Operator e soll hierin *idempotent* sein, nämlich der Gleichung $ee = e$ genügen. Das besagt, daß, wenn die Funktion ψ' bereits die gewünschte Symmetrie be-

sitzt, (1), sie durch Ausübung des Operators e reproduziert wird: $e\psi' = \psi'$. So erzeugen z. B. die Idempotente

$$e = \frac{1}{f!} \sum s \text{ bzw. } e = \frac{1}{f!} \sum \delta_s \cdot s$$

die Klasse der symmetrischen bzw. der schiefsymmetrischen Funktionen. δ_s ist $= \pm 1$, je nachdem s eine gerade oder ungerade Permutation ist. Die „Funktionen von der Symmetrie e “ sind durch die Gleichung $e\psi = \psi$ gekennzeichnet. Die „primitiven“ idempotenten Operatoren, welche die Funktionsklassen von *nicht mehr zu steigender* Symmetrie erzeugen, sind in solcher Vollständigkeit, daß jede Funktion aus Funktionen jener Symmetrieklassen additiv zusammengesetzt werden kann, explizite zuerst von A. YOUNG aufgestellt worden. F. HUND hat sie in einer bekannten Arbeit für die Zwecke der Quantenphysik wieder entdeckt.

Die Konjugierte $\bar{a}$ eines Symmetrieoperators a wird eingeführt durch die Gleichung $\bar{a}(s) = a(s^{-1})$; der Querstrich bezeichnet den Übergang zum Konjugiert-komplexen. a ist *reell*, wenn es mit seiner Konjugierten übereinstimmt. Die die Symmetrieklassen erzeugenden primitiven Idempotente e können reell angenommen werden.

Eine Funktion $\psi(i_1 \dots i_f)$, in der jedes Argument i denselben Wertebereich durchläuft, bestehend aus nur *endlichvielen*, nämlich den n Werten $i = 1, 2, \dots, n$, wird ein *Tensor* f ter Stufe im n -dimensionalen Raum $\mathfrak{R}_n$ genannt. Eine beliebige lineare Transformation in $\mathfrak{R}_n$,

$$(2) \quad A: x'_i = \sum_{k=1}^n a(i, k) x_k$$

ruft an den Tensoren f ter Stufe in $\mathfrak{R}_n$ die Transformation $A^{(f)}$ hervor:

$$(3) \quad \psi'(i_1 \dots i_f) = \sum_{(k_1, \dots, k_f)} a(i_1, k_1) \dots a(i_f, k_f) \cdot \psi(k_1 \dots k_f).$$

Sie ist eine spezielle *symmetrische* Transformation in der n^f -dimensionalen linearen Mannigfaltigkeit $\mathfrak{R}_n^f$ jener Tensoren. Symmetrisch nenne ich nämlich die lineare Transformation

$$(4) \quad \psi'(i_1 \dots i_f) = \sum_{(k)} a(i_1 \dots i_f; k_1 \dots k_f) \cdot \psi(k_1 \dots k_f)$$

im Tensorraum, wenn der Koeffizient a sich nicht ändert, falls beide Indexreihen $i_1 \dots i_f$ und $k_1 \dots k_f$ simultan der gleichen Per-

mutation unterworfen werden. Alsdann folgt aus (4):

$$s\psi'(i_1 \dots i_r) = \sum_{(k)} a(i_1 \dots i_r; k_1 \dots k_r) \cdot s\psi(k_1 \dots k_r).$$

Daraus geht hervor, daß der Zusammenhang (4) invariant ist gegenüber jedem auf die Tensoren ψ auszuübenden Symmetrieoperator

$$c = \sum_s c(s)s;$$

d. h. wenn $\varphi = c\psi$ und gleichzeitig $\varphi' = c\psi'$ gesetzt wird, besteht zwischen φ und φ' derselbe Zusammenhang (4) wie zwischen ψ und ψ' . Umgekehrt ist eine Beziehung von der Form

$$(5) \quad \varphi = c\psi, \quad \varphi = \sum_s c(s) \cdot s\psi$$

invariant gegenüber jeder linearen symmetrischen Substitution (4). Den vorliegenden Sachverhalt kann man auch dahin formulieren, daß die symmetrischen linearen Transformationen (4) und die Operatoren von der Gestalt (5) untereinander vertauschbar sind. Dies findet im Folgenden insbesondere Anwendung auf die speziellen symmetrischen Transformationen (3), die durch die linearen Transformationen des Raumes $\mathfrak{R}_n$ an den Tensoren induziert werden¹⁾.

2. Das Eigenwertproblem im Raum der Spintensoren.

In der Quantenphysik wird, solange der Spin ignoriert wird, der Zustand eines aus f Elektronen bestehenden Gebildes durch einen „Tensor f ter Stufe“ $\psi(P_1 \dots P_f)$ beschrieben, in welchem jedes der Argumente P im Bereiche aller Raumpunkte frei variiert. Die Eigenfunktionen und zugehörigen Terme zerfallen in Symmetrieklassen; es sei ψ eine Eigenfunktion zum Termwert ν und von der Symmetrie $e: e\psi = \psi$, e ein primitives Idempotent. Liegen mehrere Atome $a, b, c, \dots$ vor, so entsteht, wenn die Wechselwirkung zwischen den Atomen zunächst vernachlässigt wird (reduziertes Problem), aus bestimmten Eigenfunktionen $\psi_a, \psi_b, \psi_c, \dots$ der einzelnen Atome, die den Termen (Eigenwerten) $\nu_a, \nu_b, \nu_c, \dots$ zugehören und von der Symmetrie $e_a, e_b, e_c, \dots$ sind, durch Multiplikation eine

1) Die genaue Korrespondenz, welche zwischen der Permutationsgruppe und der „Algebra“ der symmetrischen Transformationen besteht, wird von mir im Anschluß an eine in den *Annals of Mathematics* 30, 1929, 499, erschienene Arbeit auf elementare Weise analysiert in der im Erscheinen begriffenen 2. Auflage meines Buches „Gruppentheorie und Quantenmechanik“. Hr. v. D. WAERDEN hat bemerkt, daß diese Theorie sich gleichfalls auf die im Text erwähnte Vertauschbarkeit gründen läßt: *Mathem. Annalen* 104, 1930, 92.

Eigenfunktion des aus den Atomen zusammentretenden Moleküls:

$$\psi(P_1 \dots P_f) = \psi_a(P_1 \dots P_a) \cdot \psi_b(P_{a+1} \dots P_{a+b}) \dots$$

Sie gehört zum Termwert $\nu = \nu_a + \nu_b + \nu_c + \dots$ des reduzierten Problems und ist von der Symmetrie²⁾

$$e = e_a \times e_b \times e_c \times \dots$$

($a, b, c, \dots$ sind die Anzahlen der Elektronen in den einzelnen Atomen, f ihre Gesamtzahl. Man wird sich auf die Leuchtelektronen beschränken können!) Bedeutet s irgendeine Permutation der sämtlichen Indizes von 1 bis f , so ist $s\psi$ eine Eigenfunktion des reduzierten Problems zum gleichen Eigenwert ν — zwar nicht genau, weil durch die Vernachlässigung der Wechselwirkung die Elektronen in den verschiedenen Atomen dynamisch ungleichartig geworden sind, aber doch mit derjenigen Genauigkeit, die dieser Vernachlässigung korrespondiert.

Wird auf die *Existenz des Spins* Rücksicht genommen, so ist das Argument P , das die Raumpunkte durchläuft, zu ersetzen durch das Paar $x = (P\iota)$, in welchem der Zeiger ι nur zweier Werte, $\iota = \pm 1$, fähig ist. Die *dynamische Einwirkung des Spins werde gänzlich vernachlässigt*. Dann multipliziert sich die Vielfachheit jedes Eigenwertes einfach mit $2'$, indem $\psi(P_1 \dots P_f)$ mit einer willkürlichen Funktion $\varphi(\iota_1 \dots \iota_f)$ der im Wertebereich ± 1 variierenden Größen ι , mit einem willkürlichen Tensor f ter Stufe des zweidimensionalen Spinraums zu multiplizieren ist. Nach dem *Pauli-Verbot* müssen aber die Eigenfunktionen schiefssymmetrisch sein in den f Argumenten $x = (P\iota)$, und darum liefert der Ausdruck

$$(6) \quad \chi(x_1 \dots x_f) = \sum_s \delta_s \cdot s\psi(P_1 \dots P_f) \cdot s\varphi(\iota_1 \dots \iota_f)$$

die allgemeinste Funktion, welche in der besprochenen Näherung Eigenfunktion des reduzierten Problems zum Eigenwert ν ist und der ausgewählten Symmetrieklasse angehört — vorausgesetzt, daß keine zufälligen Ausartungen vorliegen. ψ ist hier die oben eingeführte bestimmte Funktion der f Elektronenorte, φ aber ganz willkürlich. Jedes φ liefert ein χ , das linear von φ abhängt; die lineare Mannigfaltigkeit dieser Funktionen χ werde $\mathfrak{E}$ genannt.

2) Das Kreuz bedeutet die gleichzeitige Ausübung von Operatoren, die sich je auf getrennte Abschnitte der Argumentreihe erstrecken. Erleiden z. B. die m Variablen x_i eine lineare Transformation A , die n Variablen y_k eine Transformation B , so erfahren die mn Variablen $x_i y_k$ die Transformation $A \times B$ (i und k sind hier die beiden Indizes oder Argumente).

Um festzustellen, wie die Wechselwirkung zwischen den Atomen den Term ν aufspaltet, müssen wir die aus den COULOMB-schen Potentialen additiv zusammengesetzte vollständige Wechselwirkungsenergie H zwischen allen Elektronen einführen, die eine symmetrische Funktion der f Orte P ist. In erster Näherung können wir nach der Störungstheorie die von ν verschiedenen Eigenwerte des reduzierten Problems ganz beiseite lassen und erhalten die verschobenen Eigenwerte λ und die zugehörigen Eigenfunktionen χ , (6), durch den Ansatz: χ ist durch geeignete Wahl der Spinfunktion φ so zu bestimmen, daß die orthogonale Projektion von $H\chi$ auf den linearen Raum $\mathfrak{E}$ aller χ zu χ selber proportional ist; der Proportionalitätsfaktor ist der Termwert λ . Dies liefert, wenn $\varphi'(\iota_1 \dots \iota_f)$ eine willkürliche Spinfunktion ist, die Gleichung

$$\frac{1}{f!} \int \bar{\chi}' (\lambda - H) \chi = 0$$

oder

$$\int \bar{\psi}(P_1 \dots P_f) \varphi'(\iota_1 \dots \iota_f) \cdot \sum_s \delta_s (\lambda - H) \cdot s \psi(P_1 \dots P_f) \cdot s \varphi(\iota_1 \dots \iota_f) = 0.$$

$\int$ bedeutet hier die Integration-Summation nach allen f Argumenten $x = (P_i)$ über das volle Variabilitätsgebiet. Führen wir die Integrale ein

$$(7) \quad G(s) = \delta_s \int \bar{\psi} \cdot s \psi, \quad H(s) = \delta_s \int \bar{\psi} \cdot H s \psi$$

(nach P über den ganzen Raum erstreckt), so schreibt sich diese Gleichung

$$\sum_s (\lambda G(s) - H(s)) \cdot s \varphi(\iota_1 \dots \iota_f) = 0$$

oder noch kürzer, wenn G, H die Symmetrieoperatoren mit den Komponenten $G(s)$, bzw. $H(s)$ sind,

(8)

$$(\lambda G - H) \varphi = 0.$$

Man hat die besonderen Symmetrieverhältnisse zu erwägen, deren diese Gleichung teilhaftig ist auf Grund des Umstandes, daß die Funktion ψ der Symmetrieklasse e angehört. Aber das diese Symmetrieklasse erzeugende Idempotent werde jetzt

$$\sum_s \delta_s \bar{e}(s) \cdot s \quad [\text{statt } \sum_s e(s) \cdot s]$$

gesetzt. Aus (7) folgt

$$(9) \quad G(s t^{-1}) = \delta_s \delta_t \int \bar{t} \psi \cdot s \psi.$$

Denn wird einen Augenblick $t\psi = \psi'$ geschrieben, so ist das Integral rechts $= \int \bar{\psi}' \cdot s t^{-1} \psi'$, und dies ist, da ψ' sich von ψ nur durch die Reihenfolge der Argumente unterscheidet, natürlich $= \int \bar{\psi} \cdot s t^{-1} \psi$. Insbesondere gilt neben (7):

$$G(s^{-1}) = \delta_s \int s \bar{\psi} \cdot \psi,$$

darum ist G reell. Entsprechendes gilt für H . Multipliziert man (9) mit $e(t)$ und summiert über t , so ergibt sich wegen

$$\sum_t \delta_t \bar{e}(t) \cdot t \bar{\psi} = \bar{\psi}$$

die Beziehung

$$\sum_t G(st^{-1}) e(t) = G(s) \quad \text{oder} \quad G e = G.$$

Durch Multiplikation mit $e(s) = \bar{e}(s^{-1})$ aber erhält man ebenso $\bar{e} G = G$. Ist e , wie wir der Bequemlichkeit halber annehmen wollen, reell, so ist

$$(10) \quad e G = G e = G,$$

und dasselbe trifft für H zu.

Die Gleichung

$$\frac{1}{f!} \int \chi \chi = \sum_{(\iota)} \bar{\varphi}(\iota_1 \dots \iota_f) \cdot G \varphi(\iota_1 \dots \iota_f)$$

lehrt, daß χ sicher dann $= 0$ ist, wenn φ der Gleichung $e\varphi = 0$ genügt; denn dann ist $G\varphi = G e\varphi = 0$. Da $\varphi' = \varphi - e\varphi$ stets die Gleichung $e\varphi' = 0$ erfüllt, erzeugt die Spinfunktion φ dasselbe χ wie $e\varphi$. Wir können uns deshalb innerhalb des 2^f -dimensionalen Raums der Spinfunktionen φ auf den N -dimensionalen Teilraum $\mathfrak{S}$ der φ von der Symmetrie e beschränken. Weil außerdem $eG = G$, $eH = H$ ist, stellt

$$\dot{\varphi} = G\varphi \quad \text{sowie} \quad \dot{\varphi} = H\varphi$$

je eine lineare Abbildung dieses Raumes $\mathfrak{S}$ auf sich selbst vor; auf diese beiden simultan zu betrachtenden Abbildungen bezieht sich das zu lösende Eigenwertproblem (8). — Wenn z. B. ψ schiefssymmetrisch ist in den Orten P der Elektronen jedes Atoms, so ist φ symmetrisch in den Spins dieser Elektronen zu nehmen.

3. Zerlegung in irreduzible Bestandteile.

Es erscheint mir als der wichtigste Fortschritt der SLATERSchen Methode, die durch Hrn. BORN auf die Moleküle übertragen

wurde³⁾, daß durch Berücksichtigung der Existenz des Spins und des Pauli-Verbots das Eigenwertproblem vom $f!$ -dimensionalen Raum der Symmetrieeoperatoren verschoben wurde auf den 2^f -dimensionalen der Spinfunktionen φ . — Die weitere Behandlung der Gleichung (8) wird natürlicherweise an die Tatsache anknüpfen, daß e nicht eine primitive Symmetrieklasse erzeugt, und darum zunächst die dadurch bedingte weitere Zerlegung vornehmen. Hr. SLATER beginnt mit einer anderen Zerlegung. Er bemerkt, daß in der Gleichung (8) nur solche $\varphi(\iota_1 \dots \iota_f)$ miteinander verknüpft sind, deren Argumentwerte dieselbe Summe

$$\iota_1 + \dots + \iota_f = m \text{ (doppelte magnetische Quantenzahl des Spins)}$$

ergeben; denn eine Permutation s vertauscht ja lediglich die ι . Das Gleiche trifft für die in $\mathfrak{S}$ gültige einschränkende Bedingung $e\varphi = \varphi$ zu. Die N -dimensionale Determinante $F(\lambda)$ des im Raume $\mathfrak{S}$ wirkenden Operators $\lambda G - H$ zerfällt darum von selber in die den verschiedenen Werten von $m = f, f-2, \dots, -f$ entsprechenden Faktoren $F_m(\lambda)$. Es wird behauptet, ohne daß weder durch SLATER noch durch BORN dafür ein stringenter Beweis gegeben wird, daß

$$F_{-m}(\lambda) = F_m(\lambda) \text{ ist und } F_m(\lambda) \text{ teilbar ist durch } F_{m+2}(\lambda) [m \geq 0].$$

Die Wurzeln des Quotienten $F_v(\lambda) : F_{v+2}(\lambda) = f_v(\lambda)$ sind die Bindungsenergien bei derjenigen Bindungsweise der Atome, welche dem Molekül v freie Valenzen beläßt ($v \geq 0, v = f, f-2, \dots$). Wir kehren zu dem alten Verfahren der *Zerlegung in primitive Symmetrieklassen* zurück, durch das theoretisch eine weit bessere Übersicht gewonnen wird, die eben erwähnten Sätze sich mitergeben und die Polynome $f_v(\lambda)$, die von niedrigerem Grad sind als die $F_m(\lambda)$, direkt geliefert werden. Die rechnerische Durchführung wird ermöglicht durch den Umstand, daß die Zerlegung des auf die willkürliche Spinfunktion φ wirkenden Idempotents e in seine primitiven Bestandteile in der sog. CLEBSCH-GORDANSchen Reihe der Invariantentheorie binärer Formen explizite vorliegt.

Die unimodularen linearen Transformationen A :

$$\begin{aligned}\varphi'_+ &= a(+ +) \cdot \varphi_+ + a(+ -) \cdot \varphi_-, \\ \varphi'_- &= a(- +) \cdot \varphi_+ + a(- -) \cdot \varphi_-\end{aligned}$$

der beiden Variablen φ_+, φ_- des Spinraums bilden eine Gruppe g . A induziert an den Tensoren f ter Stufe $\varphi(\iota_1 \dots \iota_f)$ die nach (3)

3) DIRAC, Roy. Soc. Proc. (A) 123, 1929, 714. SLATER, Phys. Rev. 34, 1929, 1293. BORN, Zeitschr. f. Physik 64, 1930, 729.

zu bildende spezielle symmetrische Transformation $A^{(v)}$. Die Mannigfaltigkeit $\mathfrak{S}_e$ der Tensoren φ von der primitiven Symmetrie e ist gegenüber diesen Substitutionen $A^{(v)}$ invariant und wird dadurch zum Träger einer bestimmten *Darstellung* von g . Weil die Argumente von φ nur *zwei* Werte annehmen, wird nach YOUNG-HUND die einzelne primitive Symmetrieklasse (im Sinne der Äquivalenz) vollständig gekennzeichnet durch die *Valenz* v , welche eine ganze Zahl ≥ 0 ist und die Werte $v = f, f-2, \dots$ besitzen kann. Die Spinfunktionen φ der durch die Valenz v gekennzeichneten primitiven Symmetrieklasse bilden eine $(v+1)$ -dimensionale lineare Mannigfaltigkeit, und die zugehörige $(v+1)$ -dimensionale Darstellung Γ_v von g ordnet A diejenige Transformation zu, welche A an den Monomen v ter Ordnung

$$(11) \quad z(m) = \varphi_+^{v-r} \varphi_-^r [r = 0, 1, \dots, v; m = v - 2r]$$

der beiden Variablen φ_+ , φ_- induziert.

Haben wir es mit einem Molekül zu tun, so zerfällt die Reihe der f Argumente von φ , entsprechend den Atomen, in Teilreihen von der Länge $a, b, c, \dots$. e war dann nicht primitiv, sondern das „Produkt“ $e_a \times e_b \times e_c \times \dots$ von primitiven, auf die einzelnen Teilreihen wirkenden Idempotenten. $v_a, v_b, v_c, \dots$ seien die Valenzen der einzelnen Atome in dem durch $e_a, e_b, e_c, \dots$ gekennzeichneten Symmetrie- oder Valenz-Zustand. Die φ von der Symmetrie e bilden die lineare Mannigfaltigkeit $\mathfrak{S}$ von

$$N = (v_a + 1)(v_b + 1)(v_c + 1) \dots$$

Dimensionen, in der g die Darstellung $\Gamma_a \times \Gamma_b \times \Gamma_c \times \dots$ induziert. Die Aufgabe ist, sie in ihre irreduziblen Bestandteile zu zerlegen. Bei nur zwei Faktoren lautet diese (durch das Zeichen $+$ angedeutete) Zerlegung

$$(12) \quad \Gamma \times \Gamma_{v'} = \Gamma_{v+v'} + \Gamma_{v+v'-2} + \dots + \Gamma_{|v-v'|}.$$

Die CLEBSCH-GORDANSche Reihe gibt explizite an, wie man das Koordinatensystem im $(v+1)(v'+1)$ -dimensionalen Darstellungsraum von $\Gamma_v \times \Gamma_{v'}$ zu transformieren hat, um den aus der rechten Seite unserer Gleichung ersichtlichen Zerfall herbeizuführen⁴⁾. Durch ihre wiederholte Anwendung bekommt man die analoge Zerlegung

4) Über diese Interpretation der CLEBSCH-GORDANSchen Reihe vgl. mein oben zitiertes Gruppenbuch. Die Reihe selbst findet man in jedem Lehrbuch der Invariantentheorie, z. B. WEITZENBÖCK, Invariantentheorie, Groningen 1923, S. 139.

für 3, 4 und mehr Faktoren (Atome). Es sei

$$(13) \quad \Gamma_{v_a} \times \Gamma_{v_b} \times \Gamma_{v_c} \times \dots = \sum_v n_v \Gamma_v$$

$$[v = v_0, v_0 - 2, \dots; v_0 = v_a + v_b + v_c + \dots].$$

Dann zerfällt der Raum $\mathfrak{S}$ in irreduzible gegenüber den Transformationen $A^{(v)}$ invariante Teilräume, wobei n_v Teilräume $\mathfrak{S}_v^{(k)}$ von der Dimension $v+1$ auftreten. k ist ein Zeiger, der diese n_v Räume voneinander unterscheidet. Die einzelne Variable im Raume $\mathfrak{S}$ trägt darum, nachdem das den Zerfall (13) bewirkende „neue“ Koordinatensystem eingeführt ist, den Stellenzeiger vkm ; m durchläuft die Werte $v, v-2, \dots, -v$.

Durch die Darstellung Γ_v wird der infinitesimalen unimodularen Transformation

$$(14) \quad \delta \varphi_+ = \varphi_+, \quad \delta \varphi_- = -\varphi_-$$

die Transformation

$$\delta z(m) = m \cdot z(m) \quad [m = v, v-2, \dots, -v]$$

zugeordnet, während sie im Raume aller Spintensoren $\varphi(\iota_1 \dots \iota_r)$ die Transformation

$$\delta \varphi(\iota_1 \dots \iota_r) = m \cdot \varphi(\iota_1 \dots \iota_r) \quad \text{mit } m = \iota_1 + \dots + \iota_r$$

bewirkt.

Da ein Operator von der Form $G\varphi$ mit allen (speziellen) symmetrischen Transformationen vertauschbar ist, tritt nun das SCHURsche *Fundamentallemma der Darstellungstheorie* in Wirksamkeit, welches besagt, daß eine feste Matrix, die mit allen Matrizen einer irreduziblen Darstellung vertauschbar ist, Multiplum der Einheitsmatrix ist; daß aber eine (rechteckige) Matrix C , welche gegenüber den sämtlichen Paaren korrespondierender Matrizen U, V zweier inäquivalenter irreduzibler Darstellungen die Gleichung $CU = VC$ befriedigt, ganz verschwindet. Daraus geht hervor, daß in den Matrizen der Operatoren G und H , wenn sie als Transformationen der neuen Koordinaten in $\mathfrak{S}$ geschrieben werden, nur die Übergänge $v, m \rightarrow v, m$ vorkommen. Die diesem Übergang entsprechende n_v -dimensionale Matrix $\|g_{kk'}\|$ hängt überdies nur von v ab, ist unabhängig von m . Ist $f_v(\lambda)$ das Polynom vom n_v ten Grade, das diesem Ausschnitt der Matrix $\lambda G - H$ korrespondiert,

$$f_v(\lambda) = |\lambda g_{kk'} - h_{kk'}|,$$

so ist offenbar

$$F_m(\lambda) = f_m(\lambda) f_{m+2}(\lambda) \dots$$

mit $m \geq 0$; für negatives m ist rechts m durch $|m|$ zu ersetzen.

Daraus geht die bei SLATER und BORN unbewiesen gebliebene Behauptung hervor.

Es kann geschehen, daß $G\varphi$ identisch 0 wird, falls φ in einem der irreduziblen Räume $\mathfrak{S}_v^{(k)}$ variiert, daß somit die solchen φ zugehörigen χ verschwinden. Es gilt dann also auch das Gleiche von $H\varphi$, und die betreffenden n_v Eigenwerte fallen fort. Auf jeden Fall bilden diejenigen φ in $\mathfrak{S}_v^{(k)}$, welche die Bedingung $G\varphi = 0$ erfüllen, einen gegenüber den $A^{(r)}$ invarianten Teilraum von $\mathfrak{S}_v^{(k)}$, und da $\mathfrak{S}_v^{(k)}$ in dieser Eigenschaft irreduzibel war, kann die Gleichung $G\varphi = 0$ in $\mathfrak{S}_v^{(k)}$ nur durch $\varphi = 0$ erfüllt werden, wenn sie nicht identisch in $\mathfrak{S}_v^{(k)}$ besteht. Es treten demnach *alle* n_v Eigenwerte zusammen auf oder *keiner* (das Letzte wird nur ausnahmsweise der Fall sein).

Ich glaube, daß diese Methode für numerische Berechnung geeignet ist. Man hat dabei zu beachten, daß die Symmetrie erzeugenden idempotenten Operatoren e in der YOUNG-HUNDSchen Gestalt nicht reell sind; dies ändert aber natürlich an der Sache nichts Wesentliches. Man kann dabei im voraus die SLATERSche Zerlegung vornehmen; denn auch die CLEBSCH-GORDANSche Transformation auf das neue Koordinatensystem in $\mathfrak{S}$ verläuft für die verschiedenen Werte von m gesondert.

Die Vollständigkeit der Minimalfolgen von Eigenwertproblemen.

Von

Herbert Busemann in Göttingen.

Vorgelegt von R. COURANT in der Sitzung am 21. November 1930.

Die Eigenwerte eines selbstadjungierten elliptischen Differentialausdrucks lassen sich nach R. COURANT¹⁾ ohne Benutzung der Eigenfunktionen als obere Grenzen von unteren Grenzen definieren. Hieraus ergeben sich in einfachster Weise alle Sätze über die Eigenwerte selbst. Leicht lassen sich auch zu den betreffenden Maximum-Minimumproblemen Minimalfolgen herstellen, während der Existenzbeweis für die Eigenfunktionen ziemlich schwierig ist.

Es liegt nahe zu untersuchen, ob nicht beliebige Minimalfolgen die Eigenfunktionen so gut repräsentieren, daß wichtige Eigenschaften letzterer mutatis mutandis auch schon für die Minimalfolgen gelten, sodaß sich in jenen Fällen die Existenzfrage umgehen läßt.

Dieser Gedanke soll im Folgenden für die Vollständigkeitsrelation durchgeführt werden.

Die independente Definition der Eigenwerte von COURANT²⁾ lautet so:

G sei ein Gebiet mit stückweise stetig gekrümmter Begrenzung R in der Ebene mit den rechtwinkligen Koordinaten x, y ; $L(\varphi)$ ein selbstadjungierter elliptischer Differentialausdruck von der Form

$$L(\varphi) = p \Delta \varphi + \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \frac{\partial p}{\partial y} \cdot \frac{\partial \varphi}{\partial y} + q \varphi,$$

wobei p, p_x, p_y, q in G stetig differenzierbar und $p > 0$ vorausgesetzt sind. Ferner sei $q(x, y) > 0$ und stetig differenzierbar.

1) Über die Eigenwerte bei den Differentialgleichungen der mathematischen Physik. Math. Zeitschr. 7, Seite 1–57 zitiert mit COURANT I.

2) COURANT I Seite 19.

Der n te Eigenwert λ_n der Differentialgleichung

$$L(\varphi) + \lambda \varphi = 0$$

für das Gebiet G bei einer der Randbedingungen

$$1) \varphi = 0, \quad 2) \frac{\partial \varphi}{\partial n} = 0, \quad 3) \frac{\partial \varphi}{\partial n} = \sigma \varphi$$

(σ auf dem Rande stückweise stetig)

läßt sich dann so definieren:

Unter $D(\varphi)$ werde

$$\int_G \{p(\varphi_x^2 + \varphi_y^2) + q\varphi^2\} dx dy + \int_R p\sigma\varphi^2 ds$$

verstanden, wo im Falle der Randbedingungen 1) und 2) $\sigma = 0$ zu setzen ist.

$v_1, v_2, \dots, v_{n-1}$ seien $n-1$ in G stückweise stetige Funktionen und

$$d(v_1, v_2, \dots, v_{n-1})$$

die untere Grenze aller Werte, die der Ausdruck $D(\varphi)$ annimmt, wenn φ alle in G stetigen und stückweise stetig differenzierbaren Funktionen durchläuft, die den Bedingungen

$$\int_G \varphi v_i dx dy = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n-1,$$

$$\int_G \varphi \varphi^2 dx dy = 1^3),$$

sowie im Fall 1) den Randbedingungen genügen. Dann ist λ_n die obere Grenze von $d(v_1, v_2, \dots, v_{n-1})$, wenn die $v_1, v_2, \dots, v_{n-1}$ alle zulässigen Systeme durchlaufen.

Diese Definition der Eigenwerte ist ungeeignet zur Gewinnung von Minimalfolgen. Man muß die klassische Minimum-Definition so modifizieren, daß in ihr die Eigenfunktionen durch Minimalfolgen ersetzt werden. Wir gehen so vor, daß wir zunächst eine solche Definition der Eigenwerte λ_n und zugehörigen Minimalfolgen $\{\varphi_n\}$

3) Wir setzen im Folgenden mit R. COURANT

$$\int_G \varphi \varphi^2 dx dy = H(\varphi),$$

$$\int_G \varphi \varphi \psi dx dy = H(\varphi, \psi),$$

$$\int_G [p(\varphi_x \psi_x + \varphi_y \psi_y) + q\varphi \psi] dx dy + \int_R p\sigma\varphi \psi ds = D(\varphi, \psi).$$

geben, für die sich leicht die Gültigkeit der Vollständigkeitsbeziehung in der Form

$$(1) \quad \lim_{m \rightarrow \infty} \overline{\lim}_{v \rightarrow \infty} \int_G \int (f - \sum_1^m c_v^n \varphi_v^n)^2 dx dy = 0$$

nachweisen läßt und zeigen erst später die Äquivalenz mit der COURANTSchen Definition.

Wir bemerken noch, daß auf Grund der sich später ergebenden mittleren Konvergenz unsrer Minimalfolgen

$$\lim_{v \rightarrow \infty} c_v^n = c_n$$

existiert, die richtigen FOURIERKoeffizienten von f also bekannt sind. Die aus (1) durch Ersetzung von c_v^n durch c_n entstehende Formel ist ebenfalls richtig, hat aber für die Anwendungen kein Interesse.

1. Erste sukzessive Definition der Eigenwerte. Vollständigkeitssatz.

Wir betrachten folgendes Minimumproblem: Zugelassen sind alle Folgen stetiger und stückweise stetig differenzierbarer Funktionen $\{\varphi_v\}$, deren jedes Glied im Fall 1) den Randbedingungen und in allen Fällen der Beziehung $H(\varphi_v) = 1$ genügt. Wir setzen

$$l_1 = \text{Untere Grenze } \lim_{v \rightarrow \infty} D(\varphi_v)$$

für alle diese Folgen.

Es gibt zulässige Folgen $\{\bar{f}_v^1\}$ mit

$$l_1 = \lim D(\bar{f}_v^1).$$

Ich nehme eine bestimmte und wähle aus ihr nach F. RELICH⁴⁾ eine Teilfolge $\{f_v^1\}$ so aus, daß

$$\lim_{\substack{v \rightarrow \infty \\ \mu \rightarrow \infty}} \int_G \int (f_v^1 - f_\mu^1)^2 dx dy = 0$$

ist. $\{f_v^1\}$ nenne ich die erste Eigenfolge.

Angenommen die Folgen $\{f_v^1\}, \dots, \{f_v^{n-1}\}$ sind schon definiert und haben folgende Eigenschaften:

4) F. RELICH, Ein Satz über mittlere Konvergenz. Göttinger Nachrichten, 1930, Seite 30—35. Dort ist der Satz nur bewiesen für stetig differenzierbare Funktionen. Man überlegt sich leicht, daß Stetigkeit und stückweise stetige Differenzierbarkeit ausreichen.

$$(2) \quad H(f_v^i) = 1, \quad i = 1, 2, \dots, n-1,$$

$$(3) \quad H(f_v^i, f_v^k) \rightarrow 0, \quad v \rightarrow \infty, \quad i \neq k,$$

$$(4) \quad \lim_{\substack{v \rightarrow \infty \\ \mu \rightarrow \infty}} \int_G \int (f_v^i - f_\mu^i)^2 dx dy = 0,$$

$$\lim D(f_v^i) = l_i;$$

dann werden l_n und $\{f_v^n\}$ folgendermaßen definiert:

Zugelassen sind alle Folgen $\{\varphi_v\}$, die außer den obigen Bedingungen noch diesen $n-1$ genügen:

$$\lim_{v \rightarrow \infty} H(f_v^i, \varphi_v) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n-1.$$

Dann ist

$$l_n = \text{Untere Grenze } \lim_{v \rightarrow \infty} D(\varphi_v).$$

Es gibt eine Folge von zulässigen Folgen $\{\psi_v^\mu\}$ mit

$$\lim_{\mu \rightarrow \infty} \lim_{v \rightarrow \infty} D(\psi_v^\mu) = l_n.$$

Es sei $\{\varepsilon_r\}$ eine monoton gegen Null konvergierende Folge positiver Zahlen (in Zukunft $\varepsilon_r \downarrow 0$ geschrieben). Zu ε_r wähle ich $\nu_r > \nu_{r-1}$ so, daß

$$H(\psi_{\nu_r}^r, f_{\nu_r}^i) < \varepsilon_r, \quad i = 1, 2, \dots, n-1$$

und

$$|\lim_{v \rightarrow \infty} D(\psi_{\nu_r}^r) - D(\psi_{\nu_r}^r)| < \varepsilon_r$$

gilt für $\nu > \nu_r$. Die Folge $\psi_{\nu_r}^r = \bar{f}_r^n$ hat die Eigenschaft

$$\lim D(\bar{f}_r^n) = l_n$$

$$H(\bar{f}_r^n, f_{\nu_r}^i) \rightarrow 0, \quad i = 1, 2, \dots, n-1.$$

Aus $\{\bar{f}_r^n\}$ wähle ich nach F. RELICH eine mittelkonvergente Teilfolge $\{f_r^n\} = \{\bar{f}_{\mu_r}^n\}$ aus. $\{f_r^n\}$ nenne ich die n -te Eigenfolge. Für sie gilt

$$H(f_r^n, f_{\mu_{\nu_r}}^i) \rightarrow 0.$$

Aber aus

$$[H(f_r^n, f_{\mu_{\nu_r}}^i - f_r^i)]^2 \leq \int_G \int (f_{\mu_{\nu_r}}^i - f_r^i)^2 dx dy H(f_r^n) \varrho_{\text{Max}}$$

und der Mittelkonvergenz der $\{f_v^i\}$ folgt

$$H(f_r^n, f_r^i) \rightarrow 0, \quad r \rightarrow \infty,$$

also ist $\{f_r^n\}$ zugelassen.

Eine unmittelbare Folge dieser Definition ist

$$l_n > l_{n-1}.$$

Um die Vollständigkeit dieser Eigenfolgen im angegebenen Sinne nachzuweisen, brauchen wir nur noch zu wissen, daß außer

$$H(f_v^n, f_v^m) \rightarrow 0, \quad m \neq n,$$

auch

$$(5) \quad D(f_v^n, f_v^m) \rightarrow 0$$

gilt. Eine leichte Verallgemeinerung eines bei COURANT⁵⁾ angegebenen Verfahrens zeigt folgendes:

Für jede zum m -ten Eigenwertproblem zugelassene Folge $\{\varphi_r\}$ mit beschränktem $D(\varphi_r)$ gilt mit der Beziehung

$$H(\varphi_r, f_v^m) \rightarrow 0$$

auch

$$D(\varphi_r, f_v^m) \rightarrow 0.$$

Nun sei $\varphi(x, y)$ eine beliebige stetige stückweise stetig differenzierbare, den Randbedingungen genügende Funktion.

Ich setze

$$c_v^n = H(\varphi, f_v^n)$$

und

$$H(\varphi - \sum_1^m c_v^n f_v^n) = (a_v^m)^2,$$

ferner

$$\frac{1}{a_v^m} (\varphi - \sum_1^m c_v^n f_v^n) = \psi_v^m.$$

Glieder $a_v^m = 0$ oder Teilfolgen mit $\lim_{r \rightarrow \infty} a_{v_r}^m = 0$ schließe

ich aus, ihre spätere Hinzufügung ändert am Resultat nichts.

Aus

$$H(\psi_v^m, f_v^n) = \frac{1}{a_v^m} [c_v^n - \sum_1^m c_v^k H(f_v^k, f_v^n)]$$

folgt für $m \geq n$

$$H(\psi_v^m, f_v^n) \rightarrow 0,$$

also nach unserer Bemerkung auch

$$D(\psi_v^m, f_v^n) \rightarrow 0.$$

Demnach ist $\{\psi_v^m\}$ eine zulässige Vergleichsfolge zum $(m+1)$ -ten Eigenwertproblem, d. h.

5) R. COURANT, Über die Lösungen der Differentialgleichungen der Physik. Math. Annalen 85, Seite 286.

$$\lim D(\psi_v^m) \geq l_{m+1}.$$

Andererseits ist

$$D(\varphi) = (a_v^m)^2 D(\psi_v^m) + 2 \sum_1^m c_v^n a_v^m D(\psi_v^m, f_v^n) + \sum_{i,k} c_v^i c_v^k D(f_v^i, f_v^k),$$

also

$$\overline{\lim}_{v \rightarrow \infty} (D(\varphi) - \sum_1^m (c_v^n)^2 l_n) = \overline{\lim}_{v \rightarrow \infty} \{D(\psi_v^m) (a_v^m)^2\} > \overline{\lim}_{v \rightarrow \infty} (a_v^m)^2 l_{m+1}.$$

Wenn man noch weiß, daß $l_{m+1} \rightarrow \infty$ strebt, was man aus F. RELICH Seite 34, sowie aus unserem später durchzuführenden Vergleich mit der COURANTSchen Definition entnehmen kann, so bleibt zunächst die linke Seite beschränkt und es folgt:

$$\lim_{m \rightarrow \infty} \overline{\lim}_{v \rightarrow \infty} (a_v^m)^2 = 0.$$

Bedenkt man

$$(a_v^m)^2 = H(\varphi - \sum_1^m c_v^n f_v^n) > \varrho_{\min} \int_G \int (\varphi - \sum_1^m c_v^n f_v^n)^2 dx dy,$$

so findet man gerade die Behauptung (1).

2. Vergleich mit der independenten Definition.

Nachteile unserer Definition.

Zur Rechtfertigung der neuen sukzessiven Definition der Eigenwerte ist nötig nachzuweisen, daß diese mit den nach COURANT erklärten übereinstimmen. Wir bezeichnen letztere mit λ_n und zeigen zunächst, daß

$$(6) \quad \lambda_n \geq l_n$$

ist. Wir bilden die Zahlen

$$d_v = d(f_v^1, f_v^2, \dots, f_v^{n-1}).$$

Zu d_v gibt es (vgl. die Definition von d in der Einleitung) eine Folge $\{\psi_{v,\mu}\}$, deren Glieder der Randbedingung sowie den Gleichungen

$$H(\psi_{v,\mu}) = 1, \quad H(\psi_{v,\mu}, f_v^s) = 0$$

und

$$D(\psi_{v,\mu}) \rightarrow d_v \quad \text{für } \mu \rightarrow \infty$$

genügen. Es gelte $\varepsilon_r \downarrow 0$. Zu ε_r wähle ich $\mu_r > \mu_{r-1}$ so, daß

$$|D(\psi_{r,\mu_r}) - d_r| < \varepsilon_r$$

ist. Ich setze $\psi_{r,\mu_r} = f_r$. $\{f_r\}$ ist eine zulässige Vergleichsfolge zu dem zu l_n gehörigen Minimumproblem, also

$$(7) \quad \lim_{r \rightarrow \infty} d_r = \lim_{r \rightarrow \infty} D(f_r) \geq l_n.$$

Hieraus folgt $\lambda_n \geq l_n$.

Durch eine einfache Modifikation der Schlußweise bei COURANT⁶⁾ kann man auch

$$\lambda_n \leq l_n$$

beweisen (bei uns ergibt sich das später von selbst mit), woraus dann nach (7)

$$(8) \quad \lim_{v \rightarrow \infty} d(f_v^1, f_v^2, \dots, f_v^{n-1}) = \lambda_n = l_n$$

folgt und gezeigt ist, daß die beiden Definitionen nicht nur dieselben Eigenwerte, sondern auch dieselben Minimalfolgen liefern.

Unsere Betrachtungen bilden eine Verallgemeinerung der gewöhnlichen; sie gehen aber nicht unmittelbar in diese über, wenn man weiß, daß Eigenfunktionen existieren.

Wir werden deshalb versuchen, die Eigenwerte und Eigenfolgen auf zwei weitere Arten, eine sukzessive und eine independente, so zu erklären, daß sie erstens mit den oben gefundenen übereinstimmen, zweitens die beiden Definitionen in genau demselben Verhältnis zueinander stehen wie die COURANTSche und die klassische sukzessive, und daß sich die sukzessive im Falle der Existenz der Eigenfunktionen unmittelbar auf die klassische reduziert.

3. Zweite sukzessive Definition.

Es handle sich wieder um die Differentialgleichung

$$L(\varphi) + \lambda \varphi = 0$$

und eine beliebige der drei Randbedingungen.

Die direkte Verallgemeinerung der klassischen Minimumdefinition der Eigenwerte lautet so:

Der erste Eigenwert l'_1 ist die untere Grenze des Ausdrucks $D(\varphi)$, wenn φ alle stetigen und stückweise stetig differenzierbaren, im Fall 1) auch den Randbedingungen genügenden Funktionen mit

$$H(\varphi) = 1$$

durchläuft.

Dann gibt es eine Minimalfolge von zulässigen Funktionen $\{\varphi_v^1\}$, die wir nach dem Satz von RELICH als mittelkonvergent voraussetzen dürfen. Es ist

$$\lim_{v \rightarrow \infty} D(\varphi_v^1) = l'_1.$$

6) COURANT I Seite 18.

Angenommen $l'_1, l'_2, \dots, l'_{n-1}$ und $\{\varphi^1_v\}, \{\varphi^2_v\}, \dots, \{\varphi^{n-1}_v\}$ seien schon definiert. l'_n ist dann die untere Grenze aller Werte, die der Ausdruck $D(\varphi)$ annimmt, wenn φ alle Funktionen durchläuft, die außer den obigen Bedingungen noch den folgenden $n-1$ genügen:

$$\lim_{v \rightarrow \infty} H(\varphi, \varphi^i_v) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n-1.$$

Eine bestimmte mittelkonvergente Folge zulässiger Vergleichsfunktionen $\{\varphi^n_v\}$ mit

$$\lim D(\varphi^n_v) = l'_n$$

bezeichne ich als n -te Eigenfolge.

Für die so konstruierten Eigenfolgen ist

$$(9) \quad H(\varphi^n_\mu, \varphi^i_v) \rightarrow 0 \quad \text{für } v \rightarrow \infty \text{ bei festem } \mu,$$

wenn $n > i$ ist, aber im allgemeinen nicht

$$\lim_{v \rightarrow \infty} H(\varphi^n_v, \varphi^i_v) = 0.$$

Solange dies nicht gilt, besteht keine Hoffnung, die Äquivalenz der $\{\varphi^n_v\}$ mit den früher definierten $\{f^n_v\}$, noch die Beziehung (1) auf einfache Art nachzuweisen. Wir werden also zu zeigen haben, daß man aus allen $\{\varphi^n_v\}$ gleichzeitig Folgen $\{\psi^n_v\}$ so auswählen kann, daß

$$\lim_{v \rightarrow \infty} H(\psi^n_v, \psi^i_v) = 0$$

ist.

Wir bemerken vorher, daß

$$D(\varphi^n_\mu, \varphi^i_v) \rightarrow 0 \quad \text{für } v \rightarrow \infty \text{ bei festem } \mu$$

und $n > i$ genau so aus $H(\varphi^n_\mu, \varphi^i_v) \rightarrow 0$ folgt, wie oben

$$D(f^n_m, f^n_v) \rightarrow 0$$

sich aus

$$H(f^n_m, f^n_v) \rightarrow 0$$

ergibt.

Nun zeigen wir: Zu einer Folge $\varepsilon_l \downarrow 0$ und jeder Eigenfolge $\{\varphi^n_v\}$ läßt sich eine Teilfolge

$$\{\psi^k_r\} \subset \{\varphi^n_v\}$$

so angeben, daß

$$|H(\psi^m_\lambda, \psi^n_\lambda)| < \varepsilon_\lambda, \quad |D(\psi^m_\lambda, \psi^n_\lambda)| < \varepsilon_\lambda$$

für $m > n$ und $\lambda \geq l+1$ gilt, wo $l+1$ die Nummer des Paares (m, n) in der Anordnung

$(2, 1), (3, 1), \dots, (m-1, m-2), (m, 1), (m, 2), \dots, (m, m-1), (m+1, 1), \dots$
 ist.

Jedem Paar entspricht eine Folge von Auswahlen:

1) Sukzessive wählen wir zu $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots$ positive ganze t_i^1 mit $t_1^1 < t_2^1 < t_3^1, \dots$ so, daß

$$|H(\varphi_r^2, \varphi_s^1)| < \varepsilon_r, \quad |D(\varphi_r^2, \varphi_s^1)| < \varepsilon_r \quad \text{für } s \geq t_r^1.$$

Ich setze $\varphi_r^1 = \varphi_{t_r^1}^1, \varphi_r^m = \varphi_r^m$ für $m \geq 2$.

2) Angenommen die Folgen $\{\varphi_r^1\}, \{\varphi_r^2\}, \dots$ seien schon definiert, m und n seien die Zahlen des $l+1$ -ten Paares. Dann bestimmen wir eine wachsende Folge positiver ganzer Zahlen t_r^{l+1} so, daß

$$(a) \quad |H(\varphi_r^m, \varphi_s^n)| < \varepsilon_r, \quad |D(\varphi_r^m, \varphi_s^n)| < \varepsilon_r \quad \text{für } s \geq t_r^{l+1}.$$

Wir setzen dann

$$(b) \quad \varphi_r^{l+1} = \begin{cases} \varphi_{t_r^{l+1}}^i & \text{für } i < \text{Max}(m-2, n) \\ \varphi_r^i & \text{für } i > \text{Max}(m-2, n). \end{cases}$$

Die Diagonalfolgen

$$\psi_v^i = \varphi_v^i$$

erfüllen die Behauptung. Denn aus (a) folgt

$$|H(\varphi_r^m, \varphi_s^{l+1})| < \varepsilon_r, \quad |D(\varphi_r^m, \varphi_s^{l+1})| < \varepsilon_r \quad \text{für } s \geq r.$$

Wegen $m > n$ ist nach (b) $\varphi_r^{l+1} = \varphi_r^m$, also

$$|H(\varphi_r^{l+1}, \varphi_s^{l+1})| < \varepsilon_r, \quad |D(\varphi_r^{l+1}, \varphi_s^{l+1})| < \varepsilon_r \quad \text{für } s \geq r.$$

Dann ist aber auch für $\lambda \geq l+1$

$$(c) \quad |H(\varphi_r^\lambda, \varphi_s^\lambda)| \leq \varepsilon_r, \quad |D(\varphi_r^\lambda, \varphi_s^\lambda)| < \varepsilon_r \quad \text{für } s \geq r.$$

Es sei (c) schon bewiesen für $\lambda-1$. Beim λ -ten Schritt wird wegen $m > n$ und (b) entweder nur aus $\varphi_s^{\lambda-1}$, oder aus $\varphi_r^{\lambda-1}$ und $\varphi_r^{\lambda-1}$ in der gleichen Weise ausgewählt. Im 2. Fall ist klar, daß (c) richtig bleibt, im 1. folgt aus

$$|H(\varphi_r^{\lambda-1}, \varphi_s^{\lambda-1})| < \varepsilon_r, \quad |D(\varphi_r^{\lambda-1}, \varphi_s^{\lambda-1})| < \varepsilon_r \quad \text{für } s \geq r$$

und

$$\varphi_r^\lambda = \varphi_r^{\lambda-1}, \quad \varphi_s^\lambda = \varphi_s^{\lambda-1},$$

daß

$$|H(\varphi_r^\lambda, \varphi_s^\lambda)| < \varepsilon_r, \quad |D(\varphi_r^\lambda, \varphi_s^\lambda)| < \varepsilon_r \quad \text{für } t_\sigma \geq r,$$

also wegen $t_\sigma^\lambda \geq \sigma$ für $\sigma \geq r$.

In (c) setze ich $r = s = \lambda$ und erhalte

$$|H(\psi_\lambda^m, \psi_\lambda^n)| < \varepsilon_\lambda, \quad |D(\psi_\lambda^m, \psi_\lambda^n)| < \varepsilon_\lambda \quad \text{für } \lambda \geq l+1.$$

Wir ersetzen von nun an $\{\varphi_v^i\}$ durch $\{\psi_v^i\}$ wegen der Mittelkonvergenz der $\{\varphi_v^i\}$ ändern wir dadurch die l_v^i nicht, da mit

$$H(\varphi, \psi_v^i) \rightarrow 0$$

stets auch

$$H(\varphi, \varphi_v^i) \rightarrow 0$$

richtig ist (derselbe Schluß wie auf Seite 298). Für die $\{\psi_v^i\}$ wird sich die Äquivalenz mit den $\{f_v^i\}$ im Laufe der Betrachtungen herausstellen.

Zunächst vergleichen wir l'_n mit λ_n . Wieder läßt sich das Verfahren von COURANT (I Seite 18) so abändern, daß man

$$(10) \quad \lambda_n \leq l'_n$$

herausbekommt. Ich führe das nicht durch, da später ein ganz ähnlicher Beweisgang vorkommen wird.

Wir sehen demnach

$$(10a) \quad l_n \leq \lambda_n \leq l'_n.$$

Die independente Definition steht mit der klassischen in folgendem Verhältnis:

Bei COURANT werden gewisse Zahlen

$$d(v_1, v_2, \dots, v_{n-1})$$

definiert, man erhält gerade die sukzessiv definierten Eigenwerte, wenn man für das System $v_1, v_2, \dots, v_{n-1}$ das der ersten $(n-1)$ sukzessiv erklärten Eigenfunktionen einsetzt.

Nach (8) stehen unsere l_n zu den λ_n in ähnlicher Beziehung. Man kann jedoch den obigen Sachverhalt wörtlich wieder herstellen, wenn man die independente Definition etwas verallgemeinert.

4. Zweite independente Formulierung.

Äquivalenz aller Definitionen.

$\{v_v^1\}, \{v_v^2\}, \dots, \{v_v^{n-1}\}$ seien $n-1$ beliebige Folgen stückweise stetiger Funktionen mit endlichem

$$\overline{\lim}_{v \rightarrow \infty} H(v_v^i).$$

Wir betrachten alle stetigen und stückweise stetig differenzierbaren Funktionen φ mit $H(\varphi) = 1$ (die im Fall (1) den Randbedingungen genügen) und zu denen es aus

$$\{v_v^i\}, \quad i = 1, 2, \dots, n-1,$$

eine Teilfolge $\{w_v^i\}$ gibt, die die Relation

$$(11) \quad \lim_{v \rightarrow \infty} H(\varphi, w_v^i) \rightarrow 0$$

erfüllt. Daß stets solche Funktionen φ existieren, ergibt sich im folgenden Beweis von selbst. Wir bilden $D(\varphi)$ und bezeichnen die untere Grenze von $D(\varphi)$ für alle zulässigen φ mit

$$d(\{v_v^1\}, \{v_v^2\}, \dots, \{v_v^{n-1}\});$$

die obere Grenze dieses Ausdrucks für alle zulässigen Systeme $(\{v_v^1\}, \{v_v^2\}, \dots, \{v_v^{n-1}\})$ nennen wir den n -ten Eigenwert λ'_n .

In dieser Definition darf die Forderung $H(\varphi, w_v^i) \rightarrow 0$ nicht durch $H(\varphi, v_v^i) \rightarrow 0$ ersetzt werden. Denn aus $H(\varphi, v_v^i) \rightarrow 0$ und $H(\varphi, v_v^2) \rightarrow 0$ folgt

$$H(\varphi, v_1^1), H(\varphi, v_1^2), H(\varphi, v_2^1), \dots \rightarrow 0$$

und umgekehrt. Das hätte aber $\lambda'_2 = \lambda'_3$ zur Folge.

Nimmt man für $\{v_v^1\}, \dots, \{v_v^{n-1}\}$ speziell die Folgen $\{\psi_v^1\}, \dots, \{\psi_v^{n-1}\}$, so ist wegen der Mittelkonvergenz der letzteren

$$(12) \quad d(\{\psi_v^1\}, \{\psi_v^2\}, \dots, \{\psi_v^{n-1}\}) = l'_n,$$

daher $\lambda'_n \geq l'_n$.

Unsere beiden neuen Definitionen stehen also in der Tat in demselben Verhältnis zu einander, wie die ursprünglichen, nämlich durch Einsetzen der ersten $n-1$ sukzessive definierten Eigenfolgen in das Funktional $d(\{v_v^1\}, \{v_v^2\}, \dots, \{v_v^{n-1}\})$ erhält man gerade den n -ten Eigenwert.

Wir wissen bisher

$$(12a) \quad l_n \leq \lambda_n \leq l'_n \leq \lambda'_n$$

Nun zeigen wir mittels der öfter erwähnten Methode (COURANT I Seite 18), daß

$$(13) \quad l_n \geq \lambda'_n$$

ist.

Wir werden zu $n-1$ beliebigen bei der zweiten independenten Definition zulässigen Folgen $\{v_v^1\}, \dots, \{v_v^{n-1}\}$ Teilfolgen $\{w_v^1\}, \dots, \{w_v^{n-1}\}$ und eine Folge $\{\varphi_\mu\}$, deren jedes Glied φ_μ den Randbedingungen (im Fall 1) sowie den Relationen

$$H(\varphi_\mu) = 1 \quad \text{und} \quad H(\varphi_\mu, w_v^i) \rightarrow 0$$

genügt, derart angeben, daß

$$\overline{\lim}_{\mu \rightarrow \infty} D(\varphi_\mu) \leq l_n,$$

also $d(\{v_v^1\}, \dots, \{v_v^{n-1}\}) \leq l_n$ ist.

$\{f_v^i\}$ sei die zu l_i gehörige Eigenfolge (vergl. § 1). Wegen der Beschränktheit von $H(v_\nu^i)$ läßt sich aus $\{v_\nu^i\}$ eine Teilfolge $\{v_{1\nu}^i\}$ so auswählen, daß

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} H(f_1^j, v_{1\nu}^i) = a_1^{ji}$$

existiert für $i = 1, 2, \dots, n-1, j = 1, 2, \dots, n$.

Aus $\{v_{1\nu}^i\}$ läßt sich $\{v_{2\nu}^i\}$ so auswählen, daß

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} H(f_2^j, v_{2\nu}^i) = a_2^{ji}$$

existiert für $i = 1, 2, \dots, n-1, j = 1, 2, \dots, n$ usw..

Wir setzen $v_{\nu\nu}^i = w_\nu^i$ und bestimmen n Zahlen $c_\mu^1, c_\mu^2, \dots, c_\mu^n$ so, daß

$$(14) \quad \sum_1^n c_\mu^j a_\mu^{ji} = 0 \quad i = 1, 2, \dots, n-1.$$

Das sind $n-1$ lineare homogene Gleichungen für die n Größen c_μ^i , die wir so normieren, daß

$$H(\varphi_\mu) = \sum_{j,k} c_\mu^j c_\mu^k H(f_\mu^j, f_\mu^k) = 1$$

wird, wobei

$$\varphi_\mu = \sum_{j=1}^n c_\mu^j f_\mu^j$$

gesetzt ist. Die Gleichungen (14) kann man so schreiben:

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} H(\varphi_\mu, w_\nu^i) = 0, \quad i = 1, 2, \dots, n-1,$$

d. h. φ_μ ist zulässig als Vergleichsfunktion für das durch $d(\{v_1^1\}, \dots, \{v_\nu^{n-1}\})$ charakterisierte Minimumproblem. Wegen

$$H(f_\mu^i) = 1 \quad \text{und} \quad H(f_\mu^j, f_\mu^k) \rightarrow 0$$

((2) und (3)) gilt

$$\lim_{\mu \rightarrow \infty} \sum_1^n (c_\mu^i)^2 = 1.$$

Nun ist

$$D(\varphi_\mu) = \sum_{i,k} c_\mu^i c_\mu^k D(f_\mu^i, f_\mu^k) \leq \lim_{\mu \rightarrow \infty} \sum_1^n (c_\mu^i)^2 l_i + \varepsilon_\mu, \quad \varepsilon_\mu \rightarrow 0.$$

da $D(f_\mu^i, f_\mu^k) \rightarrow 0$ strebt für $i \neq k$.

Aus $l_i \geq l_{i-1}$ folgt

$$D(\varphi_\mu) \leq l_n \cdot \lim_{\mu \rightarrow \infty} \sum_1^n (c_\mu^i)^2 + \varepsilon_\mu = l_n + \varepsilon_\mu.$$

Damit ist $l_n \geq \lambda'_n$ und nach (12 a)

$$\lambda_n = \lambda'_n = l_n = l'_n$$

gezeigt; nach (8) und (12) ist außerdem

$$\lambda_n = \lim_{v \rightarrow \infty} d(f_v^1, f_v^2, \dots, f_v^{n-1}) = d(\{\psi_v^1\}, \dots, \{\psi_v^{n-1}\}).$$

Da

$$\lim D(f_v^i) = \lim D(\psi_v^i) = \lambda_i$$

ist und die $\{\psi_v^i\}$ den Bedingungen (3) und (4) genügen, können die $\{f_v^i\}$ durch die $\{\psi_v^i\}$ ersetzt werden, aber nicht umgekehrt, da für die $\{f_v^i\}$ die Relation (9) nicht erfüllt zu sein braucht.

Zusammenfassend kann man sagen:

Alle 4 Definitionen liefern dieselben Eigenwerte, die wörtlich verallgemeinerte sukzessive nach passender Auswahl Eigenfolgen, die für alle vier Fälle brauchbar sind.

Über die Beeinflussung der Phosphoreszenzemission durch Licht.

Von

W. Bün ger und **W. Flechsig**, Göttingen.

Vorgelegt von R. W. POHL in der Sitzung am 5. Dezember 1930.

Durch die Herstellung von Alkalihalogenidphosphoren in Form großer Einkristalle sind für die Untersuchung der Lichtabsorption¹⁾ bei der Phosphoreszenz sehr viel günstigere Bedingungen geschaffen worden, als sie früher die gesinterten oder höchstens mikrokristallinen Sulfidphosphore boten. Nach neueren Untersuchungen scheint das Gleiche für die Lichtemission²⁾ zu gelten. So ist es uns beispielsweise kürzlich gelungen, thalliumhaltige KCl-Phosphore mit einheitlicher Abklingungskonstante zu gewinnen, und aus der Temperaturabhängigkeit dieser Abklingungskonstante eine Abtrennungsarbeit ϵ für die bei der Erregung verlagerten Elektronen zu berechnen³⁾.

Zu den charakteristischen Erscheinungen der Phosphoreszenzemission zählt die altbekannte Beeinflussung der Emission durch Licht. Quantitativ ist sie zuerst von LENARD⁴⁾ untersucht worden und die Erscheinung spielt sich in der LENARDSchen Bezeichnungsweise folgendermaßen ab. Die Bestrahlung eines erregten Phosphors mit Licht kann zwei Wirkungen zur Folge haben. Erstens kann sie ihn zur schnelleren Verausgabung seiner gespeicherten Lichtsumme veranlassen (Ausleuchtung). Zweitens kann sie die für Lichtemission verfügbare gespeicherte Energie vermindern (Tilgung). Licht derselben Wellenlänge kann gleichzeitig erregende, ausleuchtende und tilgende Wirkung haben.

Bei der Ausleuchtung ist eine häufig auftretende zeitliche

1) R. HILSCH, Zs. f. Phys. **44**, 860, 1927.

2) W. BÜNGER, Zs. f. Phys. im Erscheinen.

3) W. BÜNGER u. W. FLECHSIG, Zs. f. Phys. im Erscheinen.

4) P. LENARD, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht, Heidelberg 1918.

Nachwirkung besonders bemerkenswert. Bei Bestrahlung eines erregten Phosphors leuchtet dieser hell auf. Die Intensität des Leuchtens nimmt allmählich ab, ist aber auch noch nach Abschalten des ausleuchtenden Lichtes höher als die Intensität eines entsprechenden nicht ausleuchtend bestrahlten Phosphors. Das Aufblitzen des Phosphors läßt sich nach dazwischenliegenden Dunkelpausen wiederholt beobachten. Dabei kann die Intensität des ersten Aufleuchtens bei abermaliger Ausleuchtungsbestrahlung größer sein, als am Schluß der vorhergehenden Bestrahlung. Ein Einschalten von elektrischen⁵⁾ oder magnetischen Feldern⁶⁾ wirkt analog.

Die Untersuchung der spektralen Tilgungsverteilung zeigt bei den Sulfidphosphoren ein Anwachsen der Tilgung nach kurzen Wellen hin, dem zwei von LENARD mit x und y bezeichnete Maxima im Ultraroten überlagert sind.

Die Hauptemissionsbanden (α -Banden) zeigen im Ultraroten eine sehr breite und verwaschene Ausleuchtungsverteilung, während die erst bei höheren Temperaturen erscheinenden Emissionsbanden (β -Banden, Hitzebanden) zwei Ausleuchtungsmaxima genau an den Stellen haben, wo die Hauptbanden (α -Banden) ihre Tilgungsmaxima haben. (Beispiel: $\text{Ca Bi } \alpha$ und $\text{Ca Bi } \beta$).

Nach LENARDS Vorstellungen handelt es sich bei den Phosphoreszenzzentren nicht um kristalline, sondern um sehr komplexe Molekülgebilde, und im Sinne dieser Auffassung hat LENARD für den Vorgang der Ausleuchtung und Tilgung das nachfolgende Bild entworfen.

Die Ausleuchtung ist in ihrer Wirkung und in ihrer Ursache einer Temperaturerhöhung gleichzusetzen. Die absorbierte Ultrarot-Energie reicht bei weitem nicht aus, um die in Frage kommenden Temperaturerhöhungen ($50\text{--}100^\circ\text{C}$) zu erklären. Deswegen nimmt LENARD eine nur lokale Erhitzung der Zentren an. Diese soll sich infolge einer guten Energie-Isolation der Zentren durch eine Reihe aufeinander folgender Absorptionsprozesse herausbilden können.

Zur Erklärung der wiederholt aufblitzenden Ausleuchtung nimmt LENARD eine Zunahme der ausleuchtend wirkenden Absorption mit der Temperatur an: In den Sulfidphosphoren sind gleichzeitig Zentren sehr verschiedener Dauer vorhanden. Die Zentren

5) B. GUDDEN u. R. POHL, Zs. f. Phys. 2, 192, 1920.

6) E. RUPP, Ann. d. Phys. 75, 326, 1924.

langer Dauer tragen nicht viel zur Leuchtintensität des Phosphors bei. Sie werden zwar durch das ausleuchtende Licht erwärmt, doch emittieren nur wenige von ihnen und die Mehrzahl übersteht viele Ultrarotbelichtungen. Im erwärmten Zustand wirken sie jedoch wie vorgeschaltete Filter, sie halten das Ultrarotlicht von den tiefer gelegenen Zentren kurzer Dauer fern. Da aber gerade diese den Hauptteil der Emission liefern, so nimmt bei andauernder Ultrarotbelichtung die Leuchtintensität des Phosphors ab. Durch eine Dunkelpause kühlen sich die Zentren langer Dauer wieder ab, das störende Filter fällt fort. Ausleuchtendes Licht kann wieder bis zu den Zentren kurzer Dauer vordringen, und daher ruft eine erneute Ultrarotbelichtung wieder ein stärkeres Leuchten des Phosphors hervor.

Für die (langwellige) Tilgung nimmt LENARD einen Quantenprozeß an, d. h. auf ein absorbiertes zur Tilgung verbrauchtes Lichtquant wird ein Lichtquant des Emissionslichtes getilgt (falls nicht noch Nebenprozesse auftreten).

Der Zusammenhang zwischen der Tilgung der α -Bande und der Ausleuchtung der β -Bande wird durch eine spezielle Annahme über den Akt der Lichtabsorption erklärt. Das auslöschende Licht greift bei der Tilgung „an dem schwingungsfähigen System Metallatom aufspeicherndes Atom“ an. Dasselbe Schwingungssystem kann bei der Ausleuchtung der β -Bande Licht mehrfach absorbieren und die aufgenommene Energie durch Sekundärprozesse an das Gesamtzentrum abgeben und seine Temperatur erhöhen. Für die Ausleuchtung der Hauptbande α sind mehrere verwaschene Absorptionsbanden vorhanden, die sich gegenseitig überlagern.

Jetzt finden sich Ausleuchtung und Tilgung auch bei den Alkalihalogenidphosphoren. Diese sind nichts weiter als Mischkristalle mit winziger Konzentration der einen (mehr oder weniger gut eingepaßten) Komponente. Zeigen sich nun unter diesen einfachen Bedingungen ebenfalls Ausleuchtung und Tilgung, so muß diesen Erscheinungen allgemein ein einfacherer Vorgang zu Grunde liegen, als ihn LENARD, ausgehend von dem komplizierten Bau der Sulfidphosphor-Zentren angenommen hat. Hierfür sprechen auch unsere schon oben erwähnten Abklingungsbeobachtungen an KCl-Phosphoren mit TlCl-Zusatz.

Die Abklingungskurve eines KCl-Phosphors mit Tl-Zusatz läßt sich in vielen Fällen als einheitliche e -Kurve mit der Abklingungskonstante α darstellen. Die Untersuchung der Abhängigkeit der Abklingungskonstante α von der absorbierten und der

emittierten Wellenlänge und der Temperatur zeigt ein einfaches Gesetz. Es gilt $\alpha = s e^{-\frac{\epsilon}{kT}}$. Dabei sind s und ϵ zwei Konstanten unabhängig von der erregenden und der emittierten Wellenlänge (für beide Emissionsbanden), k die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur.

Statistisch lassen sich diese Resultate am KCl-Phosphor mit Thalliumzusatz unter Zuhilfenahme der LENARDSchen Grundvorstellung über den Vorgang des Phosphoreszenzleuchtens folgendermaßen verstehen.

1. Durch die Erregung werden Elektronen in den Zustand der Speicherung versetzt. Die Stellen der Speicherung, die Zentren, sind hinsichtlich Abklingung gleichbeschaffen und die Wahrscheinlichkeit der Rückkehr eines Elektrons unter Lichtemission ist unabhängig von der Zeit.

2. Die Bindung des „gespeicherten“ Elektrons ist nur sehr lose mit der Wärmebewegung des Kristallgitters gekoppelt. Jedesmal, wenn die Energie der Elektronenbindung durch statistische Wärmeschwankungen einen Schwellenwert ϵ überschreitet, kehrt das Elektron unter Lichtemission in den Ausgangszustand zurück. Die aus Beobachtungen der Phosphoreszenzabklingung bestimmte Energieschwelle ϵ läßt sich optisch durch Untersuchung der spektralen Auslöschungsverteilung nachweisen.

Hiernach läßt sich für die Phosphoreszenzerscheinungen folgendes einfache Bild entwerfen. Bei der Erregung fällt das Elektron in ein Potentialminimum hinein. Hier kann es längere Zeit verweilen, bis es durch die statistischen Wärmeschwankungen eine Energie größer oder gleich ϵ erhält, die es befähigt, eventuell über mehrere Zwischenstufen⁷⁾ in den unerregten Zustand zurückzufallen. Während des Zurückfallens tritt die Lichtemission auf. Die mittlere Verweilzeit auf den Zwischenstufen muß beim KCl-Phosphor mit Tl-Zusatz wegen der einheitlichen Abklingung sehr klein gegen die mittlere Verweilzeit im erregten Zustand sein.

Wesentlich ist uns der experimentelle Nachweis von Energiestufen in einem Phosphor, auf denen sich ein Elektron längere Zeiten aufhalten kann. Wir nehmen nun an, daß es nicht nur einen relativ stabilen Zustand (Potentialminimum) in den

7) Für die Erklärung des Quantenverlustes (Differenz zwischen einstrahltem und emittiertem Lichtquant) ist diese Forderung nicht notwendig. Der Quantenverlust kann schon bei den vorhergegangenen Prozessen auftreten.

Phosphoren gibt, sondern eine ganze Reihe⁸⁾ und führen die Erscheinungen der Ausleuchtung und Tilgung auf das Bestehen solcher Zustände⁹⁾ zurück.

Der Zustand des „unerregten“ Elektrons sei durch den Buchstaben a , der des „erregten“ durch b gekennzeichnet. Durch den Vorgang der Ausleuchtung seien die Elektronen von b auf den Zustand c gehoben. Dieser Zustand c sei ebenfalls stabil, aber weniger als b (kleinere Ablösearbeit oder häufigerer Energieaustausch mit der Umgebung). Von c können die Elektronen in den unerregten Zustand a unter Leuchten zurückfallen, weil ein Teil der Zwischenzustände zwischen b und a passiert wird. Die zu diesem Vorgang $c \rightarrow a$ gehörige Abklingungskonstante $\alpha_{c,a}$ ist dabei kleiner als die Abklingungskonstante $\alpha_{b,a}$ des Vorgangs $b \rightarrow a$, der Phosphor klingt nach Bestrahlung schneller ab (zeitliche Nachwirkung). Zweitens bestehe jedoch die Möglichkeit, daß die Elektronen von c auf den normal erregten Zustand b über einen dritten Zustand d mit nennenswerter Stabilität zurückfallen. Hierdurch läßt sich die merkwürdige wiederholt aufblitzende Phosphoreszenzausleuchtung verstehen. In Fig. 1 bringen wir ein Schema der benötigten Energiezustände längerer Dauer. Wir nehmen der Einfachheit halber die Stabilität des b -Zustandes als so groß an, daß in der betrachteten Zeit praktisch keine Elektronen von b unter Lichtemission nach a zurückfallen. Durch Bestrahlung mit ausleuchtenden Ultrarot werden Elektronen ständig nach c gebracht. Von hier fallen sie teils unter Lichtemission nach a zurück und scheiden damit aus (Ausleuchtung), zum großen Teil jedoch fallen sie auf den relativ stabilen Zwischenzustand d . Von hier haben sie die Möglichkeit, nach einer gewissen Zeit nach b zurückzukommen. Die Leuchtintensität des Phosphors ist bei obiger Vernachlässigung proportional der Zahl der in c befindlichen Elektronen. Zu Beginn der Ausleuchtung kommen sehr viele Elektronen von b nach c , bis der Bestand in b nahezu erschöpft ist. Im Anfang der ausleuchtenden Bestrahlung wird danach die Leuchtintensität des Phosphors sehr schnell steigen, wird über ein Maximum gehen und allmählich wieder sinken, weil sich

8) Die Annahme diskreter, unscharfer „Zentrenzustände“ macht auch F. URBACH. Es gelingt ihm hiermit eine sehr befriedigende Deutung der an radiumbestrahlten Sylvin gemachten Beobachtungen zu geben. F. URBACH, Wiener Berichte Abt. II a, 135, 149, 1926.

9) Zum Nachweis solcher Zustände hat man einen Phosphor bis zum Nichtleuchten abzukühlen und die Temperaturabhängigkeit seiner Abklingung nach Bestrahlung mit erregendem und ausleuchtendem Licht zu beobachten.

die Elektronen auf dem Zwischenzustand d immer mehr anreichern. Eine Dunkelpause läßt die Elektronen von d wieder nach b kommen, so daß sich derselbe Vorgang bei einer erneuten Ultrarotbelichtung wiederholen läßt.



Fig. 1. Schema der stabilen Energiezustände eines Elektrons zur Erklärung der Auslöschungserscheinungen.

a unerreger Zustand, b erreger Zustand,
 c Ausleuchtungszustand, d Zwischenzustand.

In Wirklichkeit werden die Verhältnisse meist komplizierter sein. Je nach der relativen Stabilität der beteiligten Energiezustände kann die Nachwirkung der Ausleuchtung und die Erscheinung des wiederholten Aufblitzens mehr oder weniger stark ausgeprägt sein. Vor allem kann das Vorhandensein von mehr als drei stabilen Energiezuständen die Erscheinung erheblich komplizieren. In diesem Fall kann man nicht einmal für das gewöhnliche Temperaturabklingen der Phosphoreszenz ein einheitliches e -Gesetz erwarten.

Bei der Tilgung liegen die Verhältnisse analog. Auch hier wird man annehmen dürfen, daß durch die Tilgungsabsorption die erregten Elektronen von b auf einen anderen eventuell stabilen Energiezustand geworfen werden, von dem sie ohne Leuchten in den Grundzustand a zurückkehren. Hierfür spricht die merkwürdige Verknüpfung zwischen der Tilgung der α -Bande und der Ausleuchtung der β -Bande der Sulfidphosphore. Von dem Erregungszustand b bringt eine ausleuchtende bzw. tilgende Absorption die Elektronen auf einen Energiezustand c , von dem sie auf zwei ver-

schiedenen Wegen in den Grundzustand α zurückkehren können. 1. in Phosphoren mit α -Emission ohne Leuchterscheinung, 2. in Phosphoren mit β -Emission mit Leuchterscheinung.

Dabei halten wir es für durchaus möglich, daß der Übergang zwischen den verschiedenen stabilen Energiezuständen mit Lichtemission entsprechend langer Wellenlänge verknüpft ist. Wir werden versuchen, ultrarote Lichtemissionen experimentell nachzuweisen.

Die Erscheinungen der Ausleuchtung durch elektrische und magnetische Felder lassen sich ebenfalls mit der Annahme mehrerer stabiler Energiezustände erklären.

Der Kernpunkt dieses Bildes ist also die Existenz einzelner diskreter stabiler Energiestufen. Jeder dieser Energiestufen (Ablösarbeiten) und den Übergängen zwischen ihnen können mehr oder minder breite Absorptionsbanden zugehören, und die Nachprüfung der von uns skizzierten Vorstellung läuft auf den optischen Nachweis dieser einzelnen Energiestufen heraus. Aus unsern in dieser Richtung angestellten Beobachtungen möchten wir hier nur ein Beispiel mitteilen. Aus der oben erwähnten Temperaturabhängigkeit der Absorptionskonstanten haben wir ein Energiequant von $1,06 \cdot 10^{-19}$ Wattsekunden berechnet. Ihm entspricht durch Division mit der PLANCKschen Konstante $h = 6,55 \cdot 10^{-34}$ Watt. sec² eine Absorptionsbande bei der Wellenlänge $\lambda = 1,85 \mu$. Unsere direkten Beobachtungen haben statt dessen $1,7 \mu$ ergeben. Über die weiteren Einzelheiten dieser Untersuchungen werden wir in der Zeitschrift für Physik berichten.

Zusammenfassung.

Die Erscheinung der Ausleuchtung und Tilgung findet sich auch bei den Alkalihalogenidphosphoren. Die Arbeit entwirft ein einfaches Energiestufenschema für die Vorgänge bei der Ausleuchtung und Tilgung und erwähnt kurz Versuche, diese Energiestufen mittels optischer Absorptionsbanden nachzuweisen.

Herrn Professor R. W. POHL danken wir herzlich für wertvollen Rat.

Erstes Physikalisches Institut der Universität Göttingen.

Über einige Sätze von Hardy und Littlewood.

Von

Otto Szász in Frankfurt a. Main.

Vorgelegt von E. LANDAU in der Sitzung am 24. Oktober 1930.

HARDY und LITTLEWOOD haben bekanntlich folgenden bemerkenswerten Satz bewiesen:

Satz D. Die Dirichletsche Reihe $D(s) = \sum_1^{\infty} a_v e^{-\lambda_v s}$, wobei

$$0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \dots, \lambda_n \rightarrow \infty, \frac{\lambda_{n+1}}{\lambda_n} \rightarrow 1 \text{ für } n \rightarrow \infty,$$

sei für $s > 0$ konvergent; ferner sei

$$a_v \geq 0, D(s) \sim A s^{-\alpha} \text{ für } s \rightarrow 0; A > 0, \alpha \geq 0;$$

dann ist

$$A_n = a_1 + a_2 + \dots + a_n \sim \frac{A \lambda_n^\alpha}{\Gamma(1+\alpha)} \text{ für } n \rightarrow \infty.$$

Ich habe gezeigt¹⁾, daß dieser Satz ein Spezialfall des folgenden ist:

Satz J. Es sei $A(x) \geq 0$, nicht abnehmend, und das Integral $J(s) = s \int_0^{\infty} A(u) e^{-us} du$ sei für $s > 0$ konvergent; ferner sei

$$J(s) \sim A s^{-\alpha}, A > 0, \alpha \geq 0, s \rightarrow 0;$$

dann ist

$$A(x) \sim \frac{A x^\alpha}{\Gamma(1+\alpha)}, x \rightarrow \infty.$$

1) Szász 5, 6 (s. Literaturnachweis). — Der speziellere Satz mit $A(x) \geq 0$ in der Voraussetzung und $\int_0^x A(u) du \sim A \frac{x^{\alpha+1}}{\Gamma(2+\alpha)}$ ($\alpha > -1$) in der Behauptung steht auch bei HARDY und LITTLEWOOD (3) und bei TITCHMARSH (9); für den Fall $\alpha = 1$ wurde dieser Satz in anderer Form schon von DOETSCH (1) bewiesen.

Dieser Satz wiederum läßt sich leicht aus folgendem Satz von HARDY und LITTLEWOOD²⁾ herleiten:

Satz S. Es sei $f(u) \geq 0$; ferner existiere das Integral

$$(1) \quad h(x) = \int_0^{\infty} \frac{f(u) du}{(u+x)^q} \quad \text{für } x > 0,$$

und es sei

$$(2) \quad h(x) \sim \frac{H}{x^\sigma}, \quad x \rightarrow \infty, \quad 0 < \sigma \leq q, \quad H > 0.$$

Dann ist

$$(3) \quad F(x) = \int_0^x f(u) du \sim \frac{H\Gamma(q) x^{q-\sigma}}{\Gamma(\sigma) \Gamma(q-\sigma+1)}, \quad x \rightarrow \infty^3.$$

Daß umgekehrt der Satz S aus Satz J und einem analogen Satz auf kurzem Wege folgt, habe ich neulich (in 8) gezeigt, nachdem Herrn DOETSCH (2) diese Zurückführung nur mit komplizierten Hilfsmitteln gelang.

Kürzlich hat Herr KARAMATA (4) für den Spezialfall $\lambda_n = n$, $\alpha = 1$ des Satzes D einen überraschend einfachen Beweis mit Hilfe des Weierstraßschen Approximationssatzes gefunden. Im folgenden gebe ich einen entsprechenden Beweis für den Satz S; ich verwende dazu einen Approximationssatz, den ich (7) aus diesem Anlaß vor kurzem bewiesen habe. Sodann beweise ich allgemeinere Umkehrsätze, insbesondere in Analogie zu Satz II meiner Arbeit 6.

§ 1. Beweis des Satzes S.

Setzt man in (1) $x = \frac{1}{s}$, so wird

$$h\left(\frac{1}{s}\right) = \int_0^{\infty} \frac{f(u) du}{\left(u + \frac{1}{s}\right)^q} = s^q \int_0^{\infty} \frac{f(u) du}{(1+us)^q},$$

2) HARDY und LITTLEWOOD 3, theorem 4, p. 25, 28–29.

3) Der Satz gilt – nach HARDY und LITTLEWOOD – auch für $H = 0$, wenn in diesem Fall unter $\varphi(x) \sim H \cdot x^\sigma$ die Relation $\varphi(x) = o(x^\sigma)$ verstanden wird; der Beweis folgt unmittelbar aus

$$F(x) \leq (2x)^q \int_0^x \frac{f(u) du}{(u+x)^q} \leq (2x)^q h(x).$$

Es ist auch $\sigma = 0$ zulässig, wobei offenbar für $q > 0$ nur $H = 0$ in Frage kommt; die Behauptung lautet dann: $F(x) = o(x^q)$.

und für

$$(1') \quad \eta(s) = s^{-\varrho} h\left(\frac{1}{s}\right) = \int_0^{\infty} \frac{f(u) du}{(1+us)^{\varrho}}$$

geht (2) über in

$$(4) \quad \eta(s) \sim H \cdot s^{\sigma-\varrho}, \quad 0 \leq \varrho - \sigma < \varrho, \quad s \rightarrow 0.$$

Ferner sei zur Abkürzung

$$\varrho - \sigma = \beta, \quad \frac{\Gamma(\varrho)}{\Gamma(\sigma)\Gamma(\varrho-\sigma+1)} = \frac{\Gamma(\varrho)}{\Gamma(\varrho-\beta)\Gamma(\beta+1)} = \kappa,$$

dann wird aus (4)

$$(4') \quad \eta(s) \sim H \cdot s^{-\beta}, \quad 0 \leq \beta < \varrho, \quad s \rightarrow 0,$$

und aus (3)

$$(3') \quad F(x) \sim H \cdot \kappa \cdot x^{\beta}, \quad x \rightarrow \infty.$$

Aus (4') folgt für jedes $\lambda > 0$, indem man s durch λs ersetzt:

$$\int_0^{\infty} \frac{f(u) du}{(1+\lambda us)^{\varrho}} \sim H \cdot \lambda^{-\beta} \cdot s^{-\beta},$$

und hieraus für positive λ_v und beliebige c_v ($v = 1, 2, \dots, n$):

$$(5) \quad \int_0^{\infty} \left[\sum_{v=1}^n c_v (1 + \lambda_v us)^{-\varrho} \right] f(u) du \sim H s^{-\beta} \sum_{v=1}^n c_v \lambda_v^{-\beta}, \quad s \rightarrow 0.$$

Bekanntlich ist für $0 < \beta < \varrho$

$$\int_0^{\infty} \frac{u^{\beta-1} du}{(1+u)^{\varrho}} = B(\beta, \varrho-\beta) = \frac{\Gamma(\beta)\Gamma(\varrho-\beta)}{\Gamma(\varrho)} = \frac{1}{\beta\kappa}$$

und

$$\int_0^{\infty} u^{\beta-1} (1+\lambda u)^{-\varrho} du = \int_0^{\infty} t^{\beta-1} \lambda^{-\beta} (1+t)^{-\varrho} dt = \frac{1}{\beta\kappa \lambda^{\beta}},$$

also

$$\beta\kappa \int_0^{\infty} u^{\beta-1} \left[\sum_{v=1}^n c_v (1 + \lambda_v u)^{-\varrho} \right] du = \sum_{v=1}^n c_v \lambda_v^{-\beta};$$

dies mit (5) zusammen ergibt:

$$\int_0^{\infty} \left[\sum_{v=1}^n c_v (1 + \lambda_v us)^{-\varrho} \right] f(u) du \sim H \beta \kappa s^{-\beta} \int_0^{\infty} \left[\sum_{v=1}^n c_v (1 + \lambda_v u)^{-\varrho} \right] u^{\beta-1} du$$

und für $\lambda_\nu = \frac{\nu+1}{\nu}$, $\nu = 1, 2, 3, \dots$

$$(5') \quad \int_0^\infty \left[\sum_1^n c_\nu \left(1 + \frac{\nu+1}{\nu} us \right)^{-\nu} \right] f(u) du \\ \sim H\beta\kappa s^{-\beta} \int_0^\infty \left[\sum_1^n c_\nu \left(1 + \frac{\nu+1}{\nu} u \right)^{-\nu} \right] u^{\beta-1} du.$$

Nun kann man nach Satz (5) meiner Arbeit Nr. 7 zu einer für $0 \leq t \leq \infty$ stetigen Funktion $\psi(t)$ und zu jedem $\varepsilon > 0$ die Zahlen $n; c_1, \dots, c_n$ so bestimmen, daß

$$\sum_{\nu=1}^n c_\nu \left(1 + \frac{\nu+1}{\nu} t \right)^{-\nu} (1+t)^q - \psi(t) < \varepsilon \text{ für alle } t > 0$$

gilt. Es sei jetzt $0 < \varepsilon < 1$ und

$$\psi(t) = \begin{cases} (1+t)^q & \text{für } 0 \leq t \leq 1-\varepsilon \\ \frac{1-t}{\varepsilon} (1+t)^q & \text{für } 1-\varepsilon \leq t \leq 1 \\ 0 & \text{für } t \geq 1, \end{cases}$$

dann ist

$$R_n(t) = \sum_{\nu=1}^n c_\nu \left(1 + \frac{\nu+1}{\nu} t \right)^{-\nu} = \begin{cases} 1 + \frac{\varepsilon\vartheta}{(1+t)^q} & \text{für } 0 \leq t \leq 1-\varepsilon \\ \frac{1-t}{\varepsilon} + \frac{\varepsilon\vartheta}{(1+t)^q} & \text{für } 1-\varepsilon \leq t \leq 1 \\ 0 + \frac{\varepsilon\vartheta}{(1+t)^q} & \text{für } t \geq 1, \end{cases}$$

wobei $|\vartheta| = |\vartheta(t)| < 1$ ist. Hieraus folgt wegen $f(u) \geq 0$

$$s^\beta \int_0^\infty f(u) R_n(us) du > s^\beta \int_0^{\frac{1-\varepsilon}{s}} f(u) \left(1 - \frac{\varepsilon}{(1+us)^q} \right) du - \varepsilon s^\beta \int_{\frac{1-\varepsilon}{s}}^\infty \frac{f(u)}{(1+us)^q} du \\ = (1-\varepsilon)^\beta \left(\frac{s}{1-\varepsilon} \right)^\beta F\left(\frac{1-\varepsilon}{s} \right) - \varepsilon s^\beta \eta(s)$$

und mit Rücksicht auf (4') und (5')

$$\limsup_{s \rightarrow 0} \left(\frac{s}{1-\varepsilon} \right)^\beta F\left(\frac{1-\varepsilon}{s} \right) \leq \frac{H\beta\kappa}{(1-\varepsilon)^\beta} \int_0^\infty u^{\beta-1} R_n(u) du + \frac{\varepsilon H}{(1-\varepsilon)^\beta},$$

also auch

$$(6a) \quad \limsup_{x \rightarrow \infty} x^{-\beta} F(x) \leq H\beta\kappa \int_0^{\infty} u^{\beta-1} R_n(u) du = H \sum_1^n c_\nu \left(\frac{\nu}{\nu+1} \right)^\beta.$$

Analog ergibt sich

$$\begin{aligned} s^\beta \int_0^{\infty} f(u) R_n(us) du &< s^\beta \int_0^{\frac{1}{s}} f(u) \left(1 + \frac{\varepsilon}{(1+us)^\varrho} \right) du + \varepsilon s^\beta \int_{\frac{1}{s}}^{\infty} \frac{f(u)}{(1+us)^\varrho} du \\ &= s^\beta F\left(\frac{1}{s}\right) + \varepsilon s^\beta \eta(s), \end{aligned}$$

und hieraus

$$(6b) \quad \liminf_{x \rightarrow \infty} x^{-\beta} F(x) \geq H\beta\kappa \int_0^{\infty} u^{\beta-1} R_n(u) du.$$

Ferner ist

$$\begin{aligned} \int_0^{1-\varepsilon} u^{\beta-1} du - \varepsilon \int_0^{\infty} \frac{u^{\beta-1}}{(1+u)^\varrho} du &< \int_0^{\infty} u^{\beta-1} R_n(u) du < \int_0^1 u^{\beta-1} du \\ &+ \varepsilon \int_0^{\infty} \frac{u^{\beta-1}}{(1+u)^\varrho} du; \end{aligned}$$

hieraus und aus (6a), (6b) folgt schließlich

$$(3'') \quad \lim_{x \rightarrow \infty} x^{-\beta} F(x) = H\kappa = \frac{H\Gamma(\varrho)}{\Gamma(\varrho-\beta)\Gamma(\beta+1)}.$$

Im Falle $\beta = 0$ (also $\varrho = \sigma$) ist nach (4') $\eta(s) \rightarrow H$ für $s \rightarrow 0$, also wegen $f(u) \geq 0$:

$$\int_0^x \frac{f(u)}{(1+us)^\varrho} du < H \text{ für } s > 0, x > 0,$$

also

$$\int_0^x f(u) du = F(x) \leq H \text{ für } x > 0.$$

Ferner ist jetzt

$$F\left(\frac{1}{s}\right) - \eta(s^2) = \int_0^{\frac{1}{s}} f(u) \left(1 - \frac{1}{(1+us^2)^\varrho} \right) du - \int_{\frac{1}{s}}^{\infty} \frac{f(u)}{(1+us^2)^\varrho} du \rightarrow 0$$

für $s \rightarrow 0$; also

$$\lim_{x \rightarrow \infty} F(x) = H.$$

Damit ist Satz S in folgender Form bewiesen:

Satz S. Es sei $f(u) \geq 0$; es existiere das Integral

$$\eta(s) = \int_0^{\infty} \frac{f(u) du}{(1+us)^q} \quad \text{für } s > 0,$$

und es sei mit $0 \leq \beta < q$, $H \geq 0$

$$\eta(s) \sim Hs^{-\beta}, \quad s \rightarrow 0;$$

dann ist

$$\int_0^x f(u) du \sim \frac{H\Gamma(q)x^\beta}{\Gamma(q-\beta)\Gamma(\beta+1)}, \quad x \rightarrow \infty.$$

Für $\beta = q \geq 0$ muß $H = 0$ sein; denn zu gegebenem $\varepsilon > 0$ bestimme man zunächst u_0' , so daß

$$\int_{u_0'}^{\infty} \frac{f(u) du}{u^q} < \varepsilon$$

ist; dann wird

$$s^q \eta(s) < s^q \int_0^{u_0'} f(u) du + \varepsilon < 2\varepsilon \quad \text{für } s < s_1,$$

also

$$s^q \eta(s) \rightarrow 0 \quad \text{für } s \rightarrow 0.$$

Nun wird

$$F\left(\frac{1}{s}\right) \leq 2^q \eta(s), \quad \text{also } F(x) = o(x^q), \quad x \rightarrow \infty.$$

§ 2. Verallgemeinerungen des Satzes S.

1. Es sei $L(s)$ eine Funktion, die der Bedingung

$$(7) \quad L(s) > 0, \quad \lim_{s \rightarrow 0} \frac{L(ps)}{L(s)} = 1 \quad \text{bei jedem } p > 0,$$

genügt. Statt (4') setze ich jetzt

$$L(s) \eta(s) \sim Hs^{-\beta}, \quad s \rightarrow 0$$

voraus. Dann ist wegen (7) für $\lambda > 0$

$$L(\lambda s) \eta(\lambda s) \sim L(s) \eta(\lambda s) \sim H\lambda^{-\beta} s^{-\beta},$$

und hieraus, wie in § 1

$$(5'') \quad L(s) \int_0^{\infty} f(u) R_n(us) du \sim H\beta s^{-\beta} \int_0^{\infty} u^{\beta-1} R_n(u) du.$$

Hieraus folgt ganz entsprechend für $\beta > 0$

$$L(s) s^\beta F\left(\frac{1}{s}\right) \sim Hx,$$

oder

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{L\left(\frac{1}{x}\right)}{x^\beta} F(x) = \frac{H\Gamma(\varrho)}{\Gamma(\varrho - \beta)\Gamma(\beta + 1)}.$$

Für $\beta = 0$ ist offenbar

$$L(s) \int_0^\infty f(u) R_n(us) du \sim H \sum_{v=1}^n c_v = HR_n(0) = H(1 + \varepsilon \vartheta),$$

und hieraus ergibt sich

$$L(s) F\left(\frac{1}{s}\right) \sim H, \quad s \rightarrow 0,$$

oder

$$\lim_{x \rightarrow \infty} L\left(\frac{1}{x}\right) F(x) = H.$$

Somit gilt der

Satz S'. Es sei $L(s) > 0$, $0 \leq \beta < \varrho$, $H > 0$, $L(ps) \sim L(s)$ für $s \rightarrow 0$ bei jedem $p > 0$; ferner sei $f(u) \geq 0$, das Integral

$$(1'') \quad \eta(s) = \int_0^\infty \frac{f(u) du}{(1+us)^\varrho} \text{ für } s > 0 \text{ konvergent,}$$

und

$$(8) \quad L(s) \eta(s) \sim H \cdot s^{-\beta} \text{ für } s \rightarrow 0.$$

Dann ist

$$(9) \quad \frac{L\left(\frac{1}{x}\right)}{x^\beta} \int_0^x f(u) du \sim \frac{H\Gamma(\varrho)}{\Gamma(\varrho - \beta)\Gamma(\beta + 1)}, \quad x \rightarrow \infty.$$

Für $H = 0$ ist $L\left(\frac{1}{x}\right) F(x) = o(x^\beta)$ wegen $F\left(\frac{1}{s}\right) = O(\eta(s))$.

2. Lemma. Wenn nur das Integral (1'') für ein $s > 0$ konvergiert, so ist $F(x) = o(x^\varrho)$, $x \rightarrow \infty$.

Setzt man nämlich zur Abkürzung

$$\int_0^x \frac{f(u) du}{(1+us)^\varrho} = T(x), \quad (\varrho > 0)$$

so liefert partielle Integration

$$\begin{aligned} F(x) &= (1+sx)^q T(x) - qs \int_0^x (1+us)^{q-1} T(u) du \\ &= T(x) + qs \int_0^x [T(x) - T(u)] (1+us)^{q-1} du, \end{aligned}$$

woraus die Behauptung leicht folgt.

Nun ergibt wiederum partielle Integration

$$T(x) = \frac{F(x)}{(1+sx)^q} + qs \int_0^x \frac{F(u) du}{(1+us)^{q+1}},$$

und mit Rücksicht auf das Lemma für $x \rightarrow \infty$

$$\eta(s) = qs \int_0^\infty \frac{F(u) du}{(1+us)^{q+1}}.$$

Statt (8) können wir also schreiben

$$L(s) \int_0^\infty \frac{F(u) du}{(1+us)^{q+1}} \sim \frac{H}{q} s^{-\beta-1}, \quad s \rightarrow 0,$$

und statt (9)

$$F(x) \sim \frac{H\Gamma(q)}{\Gamma(q-\beta)\Gamma(\beta+1)} \frac{x^\beta}{L\left(\frac{1}{x}\right)}, \quad x \rightarrow \infty.$$

Es sei jetzt allgemein $A(u) \geq 0$, nicht abnehmend, und

$$g(s) = \int_0^\infty \frac{A(u) du}{(1+us)^{q+1}}$$

für $s > 0$ konvergent. Ist $A(u) \neq 0$, so muß offenbar $q > 0$ sein. Ferner ist

$$\int_x^\infty \frac{A(u) du}{(1+us)^{q+1}} \geq A(x) \int_x^\infty \frac{du}{(1+us)^{q+1}} = \frac{A(x)}{qs(1+sx)^q},$$

also

$$A(x) = o(x^q), \quad x \rightarrow \infty.$$

Nun sei $\gamma > 0$ und

$$L(s)g(s) \sim \gamma s^{-\beta-1}, \quad s \rightarrow 0, \quad 0 \leq \beta < q;$$

dann ist zunächst nach Satz S' bei jedem ε mit $0 < \varepsilon < 1$:

$$\begin{aligned} \int_0^{x(1 \pm \varepsilon)} A(u) du &\sim \gamma \frac{\Gamma(\varrho+1) x^{\beta+1} (1 \pm \varepsilon)^{\beta+1}}{\Gamma(\beta+2) \Gamma(\varrho-\beta) L\left(\frac{1}{x(1 \pm \varepsilon)}\right)} \\ &\sim \gamma \frac{\Gamma(\varrho+1) x^{\beta+1} (1 \pm \varepsilon)^{\beta+1}}{\Gamma(\beta+2) \Gamma(\varrho-\beta) L\left(\frac{1}{x}\right)}. \end{aligned}$$

Hieraus folgt nach bekannter Schlußweise⁴⁾

$$\begin{aligned} \limsup_{x \rightarrow \infty} L\left(\frac{1}{x}\right) \frac{A(x)}{x^\beta} &\leq \lim_{\varepsilon x^{\beta+1}} \frac{L\left(\frac{1}{x}\right) x^{(1+\varepsilon)}}{\int_x A(u) du} \\ &= \gamma \frac{\Gamma(\varrho+1)}{\Gamma(\beta+2) \Gamma(\varrho-\beta)} \cdot \frac{(1+\varepsilon)^{\beta+1} - 1}{\varepsilon}, \\ \liminf_{x \rightarrow \infty} L\left(\frac{1}{x}\right) \frac{A(x)}{x^\beta} &\geq \lim_{\varepsilon x^{\beta+1}} \frac{L\left(\frac{1}{x}\right) \int_x A(u) du}{\varepsilon x^{\beta+1}} \\ &= \gamma \frac{\Gamma(\varrho+1)}{\Gamma(\beta+2) \Gamma(\varrho-\beta)} \cdot \frac{1 - (1-\varepsilon)^{\beta+1}}{\varepsilon}; \end{aligned}$$

und $\varepsilon \rightarrow 0$ gibt

$$L\left(\frac{1}{x}\right) A(x) \sim \gamma \frac{\Gamma(\varrho+1) x^\beta}{\Gamma(\beta+1) \Gamma(\varrho-\beta)} = \gamma \varrho x^\beta, \quad x \rightarrow \infty.$$

Somit gilt der

Satz S''. Es sei $L(s) > 0$, $0 \leq \beta < \varrho$, $\gamma > 0$,

$$(7') \quad L(ps) \sim L(s) \text{ für } s \rightarrow 0 \text{ bei jedem } p > 0;$$

ferner sei $A(u) \geq 0$, nicht abnehmend, und

$$(10) \quad g(s) = \int_0^\infty \frac{A(u) du}{(1+us)^{\varrho+1}} \text{ existiere für } s > 0.$$

Aus

$$(8') \quad L(s) g(s) \sim \gamma s^{-\beta-1}, \quad s \rightarrow 0$$

folgt dann

$$(9') \quad L\left(\frac{1}{x}\right) A(x) \sim \gamma \frac{\Gamma(\varrho+1) x^\beta}{\Gamma(\beta+1) \Gamma(\varrho-\beta)}, \quad x \rightarrow \infty.$$

4) Vgl. LANDAU, Beiträge zur analytischen Zahlentheorie, Rend. di Palermo 26 (1908), 169–302; insb. 188.

Für $\gamma = 0$ ist $L\left(\frac{1}{x}\right)A(x) = o(x^\beta)$.

Hierin ist nach dem Vorausgeschickten der Satz S' für $\gamma = \frac{H}{\varrho}$ enthalten. Aber auch der zu S' analoge Reihensatz ist hierin enthalten; es sei nämlich

$$0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \dots, \lambda_n \rightarrow \infty, \varrho > 0,$$

und die Reihe

$$h(x) = \sum_{v=1}^{\infty} a_v (\lambda_v + x)^{-\varrho}, \quad a_v \geq 0,$$

für ein und somit für alle $x > 0$ konvergent. Setzt man

$$\left. \begin{aligned} a_1 + a_2 + \dots + a_n &= A_n \\ \sum_1^n a_v (\lambda_v + x)^{-\varrho} &= q_n \end{aligned} \right\} n = 1, 2, 3, \dots,$$

so ergibt teilweise Summation

$$A_n = q_n (\lambda_n + x)^{\varrho} - \sum_{v=1}^{n-1} q_v [(\lambda_{v+1} + x)^{\varrho} - (\lambda_v + x)^{\varrho}].$$

Hieraus folgt bekanntlich (da $\lim q_n$ existiert)

$$(11) \quad A_n = o(\lambda_n^{\varrho}), \quad n \rightarrow \infty.$$

Nun erhält man wiederum durch teilweise Summation

$$q_n = \sum_1^{n-1} A_v [(\lambda_v + x)^{-\varrho} - (\lambda_{v+1} + x)^{-\varrho}] + A_n (\lambda_n + x)^{-\varrho},$$

und wegen (11)

$$h(x) = \sum_1^{\infty} A_v [(\lambda_v + x)^{-\varrho} - (\lambda_{v+1} + x)^{-\varrho}] = \varrho \sum_1^{\infty} A_v \int_{\lambda_v}^{\lambda_{v+1}} (u + x)^{-\varrho-1} du.$$

Setzt man schließlich

$$A(u) = 0 \text{ für } 0 \leq u < \lambda_1, \quad A(u) = A_v \text{ für } \lambda_v \leq u < \lambda_{v+1}, \\ v = 1, 2, \dots,$$

so wird

$$h(x) = \varrho \int_0^{\infty} A(u) (u + x)^{-\varrho-1} du$$

und nach der Substitution $x = \frac{1}{s}$

$$h\left(\frac{1}{s}\right) = \varrho s^{\varrho+1} \int_0^{\infty} A(u) (1+us)^{-\varrho-1} du = \varrho s^{\varrho+1} g(s).$$

Ist nun

$$L\left(\frac{1}{x}\right) h(x) \sim Hx^{-\sigma}, \quad 0 < \sigma \leq \varrho, \quad x \rightarrow \infty$$

also

$$L(s)g(s) \sim \frac{H}{\varrho} s^{\sigma-\varrho-1} = \gamma s^{-\beta-1}, \quad s \rightarrow 0 \quad (\varrho - \sigma = \beta),$$

so folgt nach Satz S'

$$L\left(\frac{1}{x}\right) A(x) \sim \gamma \frac{\Gamma(\varrho+1)x^{\beta}}{\Gamma(\beta+1)\Gamma(\varrho-\beta)}, \quad x \rightarrow \infty \quad \left(\gamma = \frac{H}{\varrho}\right).$$

Damit ist der Satz bewiesen:

Satz R. Es sei $0 < \lambda_1 < \lambda_2 < \dots$, $\lambda_n \rightarrow \infty$, $\varrho > 0$, $a_v \geq 0$; die Reihe

$$(R) \quad h(x) = \sum_1^{\infty} a_v (\lambda_v + x)^{-\varrho}$$

sei für ein (also auch für alle) $x > 0$ konvergent. Ferner sei

$$L\left(\frac{1}{x}\right) h(x) \sim Hx^{-\sigma}, \quad 0 < \sigma \leq \varrho, \quad x \rightarrow \infty, \quad H > 0;$$

dann ist

$$L\left(\frac{1}{\lambda_n}\right) A_n \sim \frac{H\Gamma(\varrho)\lambda_n^{\varrho-\sigma}}{\Gamma(\varrho-\sigma+1)\Gamma(\sigma)}, \quad n \rightarrow \infty.$$

Für $H = 0$ ist $L\left(\frac{1}{\lambda_n}\right) A_n = o(\lambda_n^{\varrho-\sigma})$.

Es ist aber auch (für $x = \lambda_{n+1} - \varepsilon$, $\varepsilon \rightarrow 0$)

$$L\left(\frac{1}{\lambda_{n+1}}\right) A_n \sim \frac{H\Gamma(\varrho)\lambda_{n+1}^{\varrho-\sigma}}{\Gamma(\varrho-\sigma+1)\Gamma(\sigma)};$$

hieraus folgt der

Zusatz. Die Voraussetzungen des Satzes R können nur erfüllt sein, wenn

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(\frac{\lambda_{n+1}}{\lambda_n}\right)^{\varrho-\sigma} \frac{L\left(\frac{1}{\lambda_n}\right)}{L\left(\frac{1}{\lambda_{n+1}}\right)} = 1 \quad \text{ist.}$$

Während bisher der Fall $\sigma = \varrho$ (oder $\beta = 0$) fast trivial war, wird bei der nun folgenden Verallgemeinerung der Monotonie (bzw. Positivität) gerade dieser Fall der tieferliegende sein.

§ 3. Übergang zu nicht-monotonem $A(u)$.

Im folgenden sei der Einfachheit halber $L(s) \equiv 1$, aber von $A(u)$ setze ich außer Integrierbarkeit nur voraus⁵⁾:

$$(12) \quad \liminf \frac{A(y) - A(x)}{x^\beta} \geq 0 \text{ für } y > x \rightarrow \infty, \quad \frac{y(x)}{x} \rightarrow 1.$$

Dann gibt es zu jedem $\varepsilon > 0$ ein $\lambda > 0$, $\xi > 0$, so daß

$$(12') \quad A(y) - A(x) > -\varepsilon x^\beta \text{ für } \xi < x < y \leq (1 + \lambda)x$$

ist; denn sonst gäbe es ein ε_0 und zu jedem v ein Wertepaar x_v, y_v , so daß

$$A(y_v) - A(x_v) \leq -\varepsilon_0 x_v^\beta \text{ und } v < x_v < y_v \leq \left(1 + \frac{1}{v}\right)x_v$$

gilt. Dies steht aber im Widerspruch zu (12).

Ich schicke jetzt einige Hilfssätze voraus; dabei verwende ich die abkürzenden Bezeichnungen

$$xA(x) - \int_0^x A(u) du = v(x)$$

$$xv(x) - \int_0^x v(u) du = w(x)$$

$$\int_0^x A(u) du = A_1(x).$$

Hilfssatz 1⁶⁾. Es existiere ein Zahlenpaar $p > 0$, $\mu > 0$, sodaß

$$A(y) - A(x) > -px^\beta \text{ für } 0 < x < y \leq (1 + \mu)x;$$

dann ist

$$(13) \quad v(y) - v(x) > -py^{\beta+1}, \quad 0 < x < y \leq (1 + \mu)x,$$

$$(14) \quad v(u) > -p \frac{(1 + \mu)^{\beta+1}}{(1 + \mu)^{\beta+1} - 1} u^{\beta+1}, \quad u > 0,$$

$$(15) \quad w(y) - w(x) > -py^{\beta+2}, \quad 0 < x < y \leq (1 + \mu)x,$$

$$(16) \quad w(u) > -p \frac{(1 + \mu)^{\beta+2}}{(1 + \mu)^{\beta+2} - 1} u^{\beta+2}, \quad u > 0.$$

Außerdem ist für $\beta > 0$

$$(17) \quad A(u) > -\frac{pu^\beta}{(1 + \mu)^\beta - 1}, \quad u > 0.$$

5) Vgl. auch die Schlußbemerkung bei HARDY und LITTLEWOOD 3.

6) Für $\beta = 0$ erhält man Satz a) meiner Arbeit 6, S. 333.

Dabei ist $\lim_{u \rightarrow 0} A(u) = 0$ vorausgesetzt; dies bedeutet für den Hauptsatz keine Einschränkung der Allgemeinheit.

Beweis. Es ist offenbar für $0 < x < y \leq (1 + \mu)x$

$$\begin{aligned} v(y) - v(x) &= x[A(y) - A(x)] + \int_x^y [A(y) - A(u)] du > -px^{\beta+1} - p \int_x^y u^{\beta} du \\ &= -px^{\beta+1} \left(1 - \frac{1}{\beta+1}\right) - \frac{p}{\beta+1} y^{\beta+1} \geq -py^{\beta+1}. \end{aligned}$$

Sodann wird wegen $\lim_{u \rightarrow 0} v(u) = 0$

$$\begin{aligned} v(u) &= \sum_{\nu=1}^{\infty} [v(u(1+\mu)^{1-\nu}) - v(u(1+\mu)^{-\nu})] > -pu^{\beta+1} \sum_1^{\infty} (1+\mu)^{(\beta+1)(1-\nu)} \\ &= -p \frac{(1+\mu)^{\beta+1}}{(1+\mu)^{\beta+1} - 1} u^{\beta+1}, \quad u > 0. \end{aligned}$$

Entsprechend ist

$$\begin{aligned} w(y) - w(x) &= x[v(y) - v(x)] + \int_x^y [v(y) - v(u)] du \\ &> -pxy^{\beta+1} - py^{\beta+1}(y-x) = -py^{\beta+2}, \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} w(u) &= \sum_1^{\infty} [w(u(1+\mu)^{1-\nu}) - w(u(1+\mu)^{-\nu})] > -pu^{\beta+2} \sum_1^{\infty} (1+\mu)^{(\beta+2)(1-\nu)} \\ &= -p \frac{(1+\mu)^{\beta+2}}{(1+\mu)^{\beta+2} - 1} u^{\beta+2}. \end{aligned}$$

Schließlich ist für $\beta > 0$

$$\begin{aligned} A(u) &= \sum_1^{\infty} [A(u(1+\mu)^{1-\nu}) - A(u(1+\mu)^{-\nu})] > -pu^{\beta} \sum_1^{\infty} (1+\mu)^{-\nu\beta} \\ &= -p \frac{u^{\beta}}{(1+\mu)^{\beta} - 1}. \end{aligned}$$

Ferner gilt bekanntlich ⁷⁾ der

Hilfssatz 2. Es sei $\beta \geq 0$ und bei $s \rightarrow +0$

$$\varphi(s) = o(s^{-\beta}), \quad \varphi''(s) < O(s^{-\beta-2});$$

dann ist

$$\varphi'(s) = o(s^{-\beta-1}).$$

7) Vgl. z. B. LANDAU, Darstellung und Begründung einiger neuerer Ergebnisse . . . , 2. Aufl. Berlin 1929, S. 58.

Hilfssatz 3⁸⁾. Es sei $\beta \geq 0$, δ beliebig und

$$\liminf \frac{\psi(y) - \psi(x)}{x^\beta} \geq 0 \text{ für } y > x \rightarrow \infty, \frac{y(x)}{x} \rightarrow 1,$$

$$\int_0^x \psi(u) du \sim \delta x^{\beta+1}, \quad x \rightarrow \infty;$$

dann ist⁹⁾

$$\psi(x) \sim \delta(\beta+1)x^\beta, \quad x \rightarrow \infty.$$

Beweis. Offenbar gilt die Identität

$$\lambda x \psi(x) = \int_0^{(1+\lambda)x} \psi(u) du - \int_0^x \psi(u) du - \int_x^{(1+\lambda)x} [\psi(u) - \psi(x)] du;$$

hieraus folgt mit Rücksicht auf (12') für ψ statt A

$$\limsup_{x \rightarrow \infty} \frac{\psi(x)}{x^\beta} \leq \delta \frac{(1+\lambda)^{\beta+1} - 1}{\lambda} + \varepsilon,$$

also für $\varepsilon \rightarrow 0$ und $\lambda \rightarrow 0$

$$\limsup_{x \rightarrow \infty} \frac{\psi(x)}{x^\beta} \leq \delta(\beta+1).$$

Entsprechend folgt aus

$$\frac{\lambda}{1+\lambda} x \psi(x) = \int_0^x \psi(u) du - \int_0^{\frac{x}{1+\lambda}} \psi(u) du + \int_{\frac{x}{1+\lambda}}^x [\psi(x) - \psi(u)] du$$

$$\liminf_{x \rightarrow \infty} \frac{\psi(x)}{x^\beta} \geq \delta \frac{1+\lambda}{\lambda} [1 - (1+\lambda)^{-\beta-1}] - \frac{\varepsilon}{\beta+1} \cdot \frac{1+\lambda}{\lambda} [1 - (1+\lambda)^{-\beta-1}],$$

also

$$\liminf \frac{\psi(x)}{x^\beta} \geq \delta(\beta+1).$$

Damit ist der Hilfssatz 3 bewiesen.

Hilfssatz 4. Aus

$$\eta(s) = \int_0^\infty \frac{f(u) du}{(1+us)^s} \sim H, \quad s \rightarrow 0,$$

und

$$uf(u) = o(1), \quad u \rightarrow \infty,$$

8) Für $\beta = 0$ vgl. meine Arbeit 6, S. 337–338.

9) Für $\delta = 0$ bedeutet $\tau(x) \sim \delta x^\beta$. $\tau(x) = o(x^\beta)$.

folgt:

$$\int_0^{\infty} f(u) du \text{ existiert und ist } = H^{10}.$$

Beweis. Es ist für $\varrho > 0$

$$\begin{aligned} \eta(s) - F\left(\frac{1}{s}\right) &= \int_0^{\frac{1}{s}} [(1+us)^{-\varrho} - 1] f(u) du + \int_{\frac{1}{s}}^{\infty} f(u) (1+us)^{-\varrho} du \\ &= O\left(s \int_0^{\frac{1}{s}} u f(u) du\right) + o\left(s \int_{\frac{1}{s}}^{\infty} (1+us)^{-\varrho-1} du\right) = o(1) + o(1), \end{aligned}$$

also

$$\lim_{s \rightarrow 0} \int_0^{\frac{1}{s}} f(u) du = \lim_{s \rightarrow 0} \eta(s) = H.$$

Hilfssatz 5. Aus $0 < \beta < \varrho$,

$$f(u) = o(u^{\beta-1}) \text{ für } u \rightarrow \infty,$$

folgt

$$\eta(s) = \int_0^{\infty} \frac{f(u) du}{(1+us)^{\varrho}} = o(s^{-\beta}), \quad s \rightarrow 0.$$

Beweis. Es ist

$$s^{\beta} \eta(s) < s^{\beta} \int_0^{\frac{1}{s}} |f(u)| du + o\left(s \int_{\frac{1}{s}}^{\infty} \frac{du}{(1+us)^{\varrho-\beta+1}}\right) = o(1) + o(1).$$

Nunmehr beweise ich folgende Verallgemeinerung des Satzes S:

Hauptsatz. Es sei $0 \leq \beta < \varrho$, $\gamma > 0$,

$$(12) \quad \liminf \frac{A(y) - A(x)}{x^{\beta}} \geq 0 \text{ für } y > x \rightarrow \infty, \quad \frac{y(x)}{x} \rightarrow 1;$$

$$(18) \quad g(s) = \int_0^{\infty} \frac{A(u) du}{(1+us)^{\varrho+1}} \sim \gamma s^{-\beta-1}, \quad s \rightarrow 0.$$

10) Dies ist das Analogon des TAUBERSchen o -Satzes. Für $\varrho = 0$ ist der Satz trivial.

Dann ist

$$A(x) \sim \gamma \frac{\Gamma(\varrho+1)x^\beta}{\Gamma(\varrho-\beta)\Gamma(\beta+1)}, \quad x \rightarrow \infty.$$

Der Beweis ist ziemlich einfach im Falle $\beta > 0$, etwas komplizierter im Falle $\beta = 0$.

1. $\beta > 0$. Bei konstantem c_0, c_1 ist offenbar

$$\int_0^\infty [A(u) + c_0 + c_1 u^\beta] (1+us)^{-\varrho-1} du \sim \left(\gamma + \frac{c_1}{\kappa\varrho} \right) s^{-\beta-1} + \frac{c_0}{\varrho s};$$

wegen (17) ist hier, $c_1 = \frac{p}{(1+u)^\beta - 1}$ gesetzt, der Satz $\bar{S}$ anwendbar, und ergibt

$$\begin{aligned} \int_0^x A(u) du + c_1 \frac{x^{\beta+1}}{\beta+1} &\sim \left(\gamma + \frac{c_1}{\kappa\varrho} \right) \frac{\Gamma(\varrho+1)x^{\beta+1}}{\Gamma(\varrho-\beta)\Gamma(\beta+2)} = \frac{\gamma\varrho\kappa}{\beta+1} x^{\beta+1} \\ &\quad + \frac{c_1 x^{\beta+1}}{\beta+1}, \end{aligned}$$

also

$$A_1(x) = \int_0^x A(u) du \sim \frac{\gamma\varrho\kappa}{\beta+1} x^{\beta+1}, \quad x \rightarrow \infty.$$

Wegen (12) ist nun Hilfssatz 3 anwendbar, somit ist

$$A(x) \sim \gamma\varrho\kappa x^\beta = \gamma \frac{\Gamma(\varrho+1)x^\beta}{\Gamma(\varrho-\beta)\Gamma(\beta+1)}.$$

Für $\beta = \varrho$ ist $A(x) = o(x^\varrho)$; für $\gamma = 0$ ist offenbar $A(x) = o(x^\beta)$.

2. $\beta = 0$. Jetzt ist nach (18)

$$G(s) = sg(s) = s \int_0^\infty A(u)(1+us)^{-\varrho-1} du \sim \gamma,$$

$$\begin{aligned} G'(s) &= g(s) + sg'(s) = \int_0^\infty A(u)(1+us)^{-\varrho-1} du \\ &\quad - (\varrho+1)s \int_0^\infty uA(u)(1+us)^{-\varrho-2} du. \end{aligned}$$

Nach dem Lemma des § 2 darf man partiell integrieren, und erhält

$$(18') \quad g(s) = s(\varrho+1) \int_0^\infty A_1(u)(1+us)^{-\varrho-2} du;$$

also ist

$$G'(s) = -s(\varrho+1) \int_0^{\infty} v(u)(1+us)^{-\varrho-2} du.$$

Entsprechend erhält man

$$G''(s) = s(\varrho+1)(\varrho+2) \int_0^{\infty} w(u)(1+us)^{-\varrho-3} du;$$

nach (16) ist nun für $\beta = 0$, $c_2 = p \frac{(1+\mu)^2}{2\mu + \mu^2}$

$$G''(s) > -s(\varrho+1)(\varrho+2) c_2 \int_0^{\infty} u^2 (1+us)^{-\varrho-3} du = -\frac{2}{\varrho} c_2 s^{-2}.$$

Hilfssatz 2 mit $\beta = 0$, $\varphi(s) = \gamma - G(s)$ ergibt nun

$$\int_0^{\infty} v(u)(1+us)^{-\varrho-2} du = o(s^{-2}),$$

und mit Rücksicht auf

$$\int_0^{\infty} u(1+us)^{-\varrho-2} du = \frac{1}{\varrho(\varrho+1)s^2}$$

ist bei konstantem c_3

$$\int_0^{\infty} [v(u) + c_3 u](1+us)^{-\varrho-2} du \sim \frac{c_3}{\varrho(\varrho+1)s^2}.$$

Nach (14) mit $\beta = 0$ ist hier für $c_3 = \frac{p(1+\mu)}{\mu}$

$$v(u) + c_3 u > 0,$$

daher ist Satz S mit $\beta = 2$ und $\varrho+2$ statt ϱ anwendbar; dies ergibt

$$\int_0^x v(u) du + c_3 \frac{x^2}{2} \sim \frac{c_3 \varrho(\varrho+1)}{\varrho(\varrho+1) \cdot 2} x^2, \quad x \rightarrow \infty,$$

das heißt

$$\int_0^x v(u) du = o(x^2), \quad x \rightarrow \infty.$$

Hierauf ist Hilfssatz 3 mit $\beta = 1$, $\delta = 0$ anwendbar [wegen (13) mit $\beta = 0$, $p = \varepsilon$, $\mu = \lambda(\varepsilon)$], daher ist

$$(19) \quad v(x) = o(x), \quad x \rightarrow \infty.$$

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit können wir annehmen, daß $A(u) = o(u)$ für $u \rightarrow 0$ ist; dann ist $A_1(u) = o(u^2)$, $v(u) = o(u^2)$, und

$$\int_0^x v(u) u^{-2} du = \frac{A_1(x)}{x}.$$

Denn die Gleichung ist richtig für $x = 0$, und Differentiation liefert

$$\frac{v(x)}{x^2} = \frac{x A(x) - A_1(x)}{x^2}.$$

Wenn es nun gelingt, zu zeigen, daß

$$\int_0^\infty \frac{v(u)}{u^2} (1+us)^{-q} du$$

einen Grenzwert hat für $s \rightarrow 0$, so gilt wegen (19) nach Hilfssatz 4 das Gleiche für $\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{A_1(x)}{x}$. Aber partielle Integration liefert aus (18') nach dem Lemma

$$\begin{aligned} g(s) &= s(q+1) \int_0^\infty \frac{A_1(u)}{u} \cdot u(1+us)^{-q-2} du = \\ &= \int_0^\infty \frac{v(u)}{u^2} \left[u(1+us)^{-q-1} + \frac{1}{qs} (1+us)^{-q} \right] du \sim \frac{\gamma}{s}. \end{aligned}$$

Hierbei ist nach Hilfssatz 5 mit $\beta = 1$ und $f(u) = \frac{v(u)}{u}$ wegen (19)

$$\int_0^\infty \frac{v(u)}{u} (1+us)^{-q-1} du = o(s^{-1}),$$

also

$$\int_0^\infty \frac{v(u)}{u^2} (1+us)^{-q} du \sim q\gamma, \quad s \rightarrow 0.$$

Somit ist auch

$$\lim_{x \rightarrow \infty} \frac{A_1(x)}{x} = q\gamma,$$

und wegen (19) schließlich

$$\lim_{x \rightarrow \infty} A(x) = q\gamma.$$

Damit ist der Hauptsatz vollständig bewiesen; er gilt auch für $\gamma = 0$. Für die Reihe (R) mit $\lambda_v = v$ vgl. auch HARDY und LITTLEWOOD 3, p. 36.

Eine einfachere Beweisanordnung und eine Erweiterung des Satzes möchte ich bei anderer Gelegenheit ausführen; auch ein Gegenstück des Satzes, wo die Rolle der Stellen 0 und ∞ vertauscht ist, läßt sich entsprechend beweisen.

Wien, den 1. Oktober 1930.

Zusatz bei der Korrektur. Herr KARAMATA hat seinen Beweis des Potenzreihensatzes auf den allgemeineren Satz über Laplacesche Integrale übertragen. Seine Arbeit „Neuer Beweis und Verallgemeinerung einiger Tauberian-Sätze“ erscheint in der Math. Zeitschrift. Die Verwendung Stieltjesscher Integrale läßt sich hierbei — wie ich schon an anderer Stelle hervorhob — vermeiden.

Literaturnachweis.

1. G. DOETSCH, Ein Konvergenzkriterium für Integrale, Math. Annalen 82 (1921), 68—82.
2. —, Sätze von Tauberschem Charakter im Gebiet der Laplace- und Stieltjes-Transformation, Sitzungsab. d. Akad. d. Wiss. Berlin, Jahrg. 1930, 144—157.
3. G. H. HARDY u. J. E. LITTLEWOOD, On tauberian theorems, Proc. London Math. Soc. (2), 30 (1929), 23—37.
4. J. KARAMATA, Über die Hardy-Littlewoodschen Umkehrungen des Abelschen Stetigkeitssatzes, Math. Zeitschr. 32 (1930), 319—320.
5. O. SZÁSZ, Über neuere Untersuchungen im Zusammenhange mit dem Abelschen Potenzreihensatz, Mat. Fiz. Lapok 36 (1929), 10—22.
6. —, Verallgemeinerung und neuer Beweis einiger Sätze Tauberscher Art, Sitzungsab. d. math.-phys. Klasse d. Akad. d. Wiss. München, Jahrg. 1929, 325—340.
7. —, Über die Approximation stetiger Funktionen durch gegebene Funktionenfolgen, Math. Annalen 104 (1930), 155—160.
8. —, Über einen Satz von Hardy und Littlewood, Sitzungsab. d. Akad. d. Wiss. Berlin 1930, 470—473.
9. E. C. TITCHMARSH, On integral functions with real negative zeros, Proc. London Math. Soc. (2), 26 (1927), 182—200.

Über die Ausnutzung des latenten Bildes bei der photographischen Entwicklung.

Von

R. Hilsch und R. W. Pohl.

Vorgelegt von R. W. POHL in der Sitzung am 19. Dezember 1930.

Durch die Belichtung wird der Zustand einer photographischen Platte geändert. Die Platte kann nach Einwirkung des Lichtes in bekannter Weise chemisch entwickelt werden. Der durch das Licht geschaffene Zustand hält sich erstaunlich lange. Man denke nur an die jüngst nach 33 Jahren aufgefundenen und noch entwickelbaren Platten der ANDREESchen Polarexpedition. — Es gibt keine Zustandsänderung eines festen Körpers, die sich nicht mindestens optisch bemerkbar macht. Eine photographische Platte muß nach der Belichtung ein anderes Absorptionsspektrum haben als vor der Belichtung. Die durch die Belichtung neu geschaffenen Absorptionsbanden nennen wir das Absorptionsspektrum des latenten Bildes. Sein experimenteller Nachweis kann höchstens durch die geringe Konzentration der vom Licht geschaffenen Absorptionszentren oder Keime schwierig werden. Auf Grund dieser Überlegungen haben wir kürzlich das latente Bild auf optischem Wege gefunden¹⁾. Wir haben in einer dicken AgBr-Kristallplatte Lichtquanten in der gleichen Konzentration zur Absorption gebracht, in der sie das AgBr einer photographischen Platte gut entwickelbar machen. Nach dieser Lichteinwirkung zeigte das AgBr eine neue, bei $690\text{ m}\mu$ gelegene Absorptionsbande, das Absorptionsspektrum des latenten Bildes. Die Konzentration seiner Zentren oder Keime war rund $1:2 \cdot 10^7$, d. h. es kam ein Zentrum

1) R. HILSCH und R. W. POHL, diese Nachrichten, S. 176, 1930; Zs. f. Phys. **64**, 606, 1930. M. SAVASTIANOWA, Nature **126**, 399, 1930.

auf rund $2 \cdot 10^7$ unveränderter AgBr-Moleküle²⁾. Das hier kurz wiederholte Ergebnis wollen wir heute in zweifacher Richtung ergänzen:

Bekanntlich ist das AgBr in den photographischen Platten in Form zahlreicher kleiner Körner untergebracht. Auf 1 cm^2 Plattenfläche entfallen je nach Sorte 10^8 bis 10^9 Körner. Wir wollen in der folgenden Überschlagsrechnung mit $5 \cdot 10^8$ rechnen. Dann enthält jedes Korn 10^{10} AgBr-Moleküle und rund $2 \cdot 10^7$ von ihnen bilden die Kornoberfläche. — Bei normaler photographischer Belichtung entfällt nach unseren obigen Angaben auf $2 \cdot 10^7$ AgBr-Moleküle ein Zentrum (Keim). Also erhält das ganze Korn durch die Belichtung rund 500 Keime und im Mittel wird einer von ihnen in der Oberfläche liegen. Für den Angriff des chemischen Entwicklers wird praktisch nur dieser eine Keim in der Kornoberfläche in Frage kommen und von diesem Keim aus wird das ganze Korn entwickelt.

Dem von uns beobachteten Absorptionsspektrum sollen nun keineswegs gerade diese oberflächlichen und für die Entwicklung des Kornes maßgebenden Keime zukommen. Diese Auffassung liegt uns vollständig fern. Das Absorptionsspektrum der wenigen in den Kornoberflächen befindlichen Keime wird sicherlich durch die verwickelten Sonderbedingungen der Oberfläche (Komplexbindungen, Adsorptionen usw.) merklich vom Absorptionsspektrum der Keime im Kristall- bzw. Korninnern abweichen. Unsere Messungen liefern vielmehr das Absorptionsspektrum der Keime im Kristall- bzw. Korninnern. Das folgt einfach aus dem Zahlenverhältnis 1 : 500 der oberflächlichen zu den inneren Keimen.

Trotzdem kann auch das Absorptionsspektrum der oberflächlich gelagerten und allein für die chemische Entwicklung maßgebenden Keime nicht sehr erheblich von unserer bei 690μ gefundenen Bande abweichen. Das folgern wir aus dem sogenannten Herschel-Effekt. Eine belichtete photographische Platte verliert durch Bestrahlung mit langwelligem Licht ihre chemische Entwickelbarkeit bis auf dürftige Reste. Nach unserer Auffassung handelt es sich dabei lediglich um eine Zerstörung der zuvor bei der Belichtung gebildeten Keime. Das für den Herschel-Effekt

2) Die Zahl haben wir in doppelter Weise ermittelt:

1. aus der Kristallgröße und der Zahl der absorbierten Lichtquanten unter Voraussetzung des Quantenäquivalentsatzes,
2. aus Höhe und Halbwertsbreite der bei 690μ auftretenden Absorptionsbande nach der Dispersionstheorie. Beide Zahlen stimmen sehr befriedigend überein.

geeignete langwellige Licht stimmt nun gut mit dem Bereich unserer, dem latenten Bilde zugesprochenen Absorptionsbande überein. Folglich kann auch das Absorptionsspektrum der für die Entwicklung maßgebenden Keime in der Kornoberfläche nicht wesentlich von dem von uns ausgemessenen Spektrum verschieden sein. Die infolge der Oberflächeneinflüsse vorhandenen Abweichungen des Spektrums müssen sekundärer Natur sein.

Wichtiger jedoch erscheint uns ein anderer Punkt. Nach unseren obigen Darlegungen arbeiten die bisher üblichen photographischen Trockenplatten mit einem schlechten Nutzeffekt: Auf einer oberflächlich gelegenen und für die chemische Entwicklung verwendbaren Keim entfallen einige Hundert oder vorsichtig abgerundet 100 nutzlose Keime im Korninnern. Wie kann die Technik diese nutzlosen Keime vermeiden? Antwort: Sie muß das Absorptionsspektrum der AgBr-Moleküle in der Kornoberfläche gegenüber dem der Moleküle im Korninnern in Richtung langer Wellen erweitern. Die Kornoberfläche muß wie ein Pigment alle einfallenden Lichtquanten abfangen, dem Korninnern fernhalten und selbst verwerten. Dann erst wird die Zahl der vom Licht gebildeten mit dem vom Entwickler ausnutzbaren Keimen identisch. Oder mit andern Worten: Die chemische Verstärkung durch die Entwicklung wird nicht mehr den Faktor 10^8 sondern 10^{10} erbringen. Die hier geforderte Änderung des Absorptionsspektrums der oberflächlich gelagerten AgBr-Moleküle ist sicher auf verschiedenen Wegen zu erzielen.

Brauchbar werden die mannigfachen Adsorptionen fremder Moleküle sein, z. B. schwefelhaltiger Verbindungen. Diese Adsorptionsvorgänge müssen sich in kurzer Zeit und bei niedriger Temperatur herstellen lassen. Sonst kommt es zu Zusammenflockungen, der Bildung grober, die Zeichnungsfinheit beeinträchtigender Körner. Die Technik hat offenbar schon derartige brauchbare Adsorptionszusätze empirisch herausgefunden. Denn neuerdings erscheinen am Markt feinkörnige Platten einer weitgehend gesteigerten Empfindlichkeit. Trotzdem dürfte unsere auf eine rohe Überschlagsrechnung gestützte Deutung nicht ohne Wert sein. —

Unsere eigenen Untersuchungen bewegen sich in anderer Richtung. Uns interessiert nicht das Absorptionsspektrum der Keime unter den abnormen, für die chemische Entwicklung notwendigen Bedingungen der Kornoberfläche. Wir bevorzugen die einfacheren Bedingungen im Innern der AgBr-Kristalle. Denn wir sind beim Nachweis und der Untersuchung der durch die Belichtung gebildeten Keime nicht mehr auf die Verstärkung durch chemische Entwicklung angewiesen. Wir besitzen im lichtelektrischen Primärstrom

ein der chemischen Entwicklung noch überlegenes Hilfsmittel zur Klärung der nicht technisch, aber physikalisch wichtigen Fragen. Zu diesen gehört u. a. eine überraschende Feststellung: „Latente Bilder“ sind keineswegs eine Sondererscheinung der Silberhalogenide und anderer im landläufigen Sinne als „lichtempfindlich“ bekannten Salze. Latente Bilder sind weit verbreitet*), sie finden sich z. B. schon in Kaliumbromidkristallen bei kurzer Belichtung durch Tageslicht! Sie sind bisher nur unbemerkt geblieben, denn für Kaliumbromid hat man keine „Entwickler“ ausgearbeitet. Dazu fehlte der technische Anlaß.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, November 1930.

*) Anmerkung bei der Korrektur:

Hierhin gehört auch die Verfärbung „druckzerstörter“ Metalloxyde und -sulfide (z. B. J. Tafel Ann. d. Phys. 11, 613. 1905; P. LENARD, ELSTER und GETTEL Festschrift S. 669, 1915, Verlag VIEWEG A. G.). Die Druckzerstörung wirkt dabei vor allem durch eine Erhöhung des erreichten Grenzwertes der Farbzentrenzahl, entsprechend der hohen Verfärbbarkeit dünner stark gestörter Silberhalogenidschichten (§ 11 unserer eingangs erwähnten Arbeit).

Über Approximation im Mittel.

Von

Z. W. Birnbaum in Göttingen.

Vorgelegt von E. LANDAU in der Sitzung am 5. Dezember 1930.

Eine im Intervall $\langle 0, 1 \rangle$ definierte und meßbare Funktion $f(x)$ heißt integrierbar mit der p -ten Potenz, wenn das Integral $\int_0^1 |f(x)|^p dx$ einen endlichen Wert hat. Eine mit der p -ten Potenz, $p > 0$, integrierbare Funktion $f(x)$ kann man bekanntlich mit jeder vorgegebenen Genauigkeit im Mittel mit der p -ten Potenz durch eine stetige Funktion approximieren. Darunter versteht man folgendes: Zu jedem $\varepsilon > 0$ gibt es eine in $\langle 0, 1 \rangle$ stetige Funktion $g(x)$, welche die Ungleichung

$$\int_0^1 |f(x) - g(x)|^p dx < \varepsilon$$

erfüllt.

Wir befassen uns mit den folgenden Verallgemeinerungen dieser Begriffsbildungen:

Definition 1. Eine für $-\infty < u < +\infty$ definierte Funktion $M(u)$ heißt „*monotone N-Funktion*“, wenn sie den folgenden Forderungen genügt:

- 1° $M(0) = 0$,
- 2° $M(u) > 0$ für $u > 0$,
- 3° $M(u) = M(-u)$ für $u < 0$ 1),
- 4° $M(|u|)$ ist eine nichtabnehmende Funktion von $|u|$.

Es sind z. B. alle Potenzen $M(u) = |u|^p$, $p > 0$, monotone N-Funktionen, aber außerdem auch $M(u) = e^{u^\alpha} - 1$ mit $\alpha > 0$, $\log(|u| + 1)$ usw.

1) Die Forderung 3°, welche $M(u)$ als eine gerade Funktion kennzeichnet, ist für das Folgende unwesentlich. Bei nichtgeradem $M(u)$ müßte man bloß alle Überlegungen für $u \geq 0$ und für $u \leq 0$ gesondert durchführen.

Definition 2. Die in $\langle 0, 1 \rangle$ definierte Funktion $f(x)$ heißt „mit $M(u)$ integrierbar“, wenn $f(x)$ meßbar ist und das Integral

$$\int_0^1 M[f(x)] dx$$

einen endlichen Wert hat.

Definition 3. Wir sagen, die Funktion $g(x)$ approximiere $f(x)$ mit der Genauigkeit ε im Mittel mit $M(u)$, wenn die Ungleichung gilt

$$\int_0^1 M[f(x) - g(x)] dx < \varepsilon.$$

Man könnte nun vermuten, daß für jede monotone N-Funktion $M(u)$ ein analoger Satz gilt, wie für $M(u) = |u|^p$, d. h. daß jede mit $M(u)$ integrierbare Funktion mit beliebiger Genauigkeit im Mittel mit $M(u)$ durch eine stetige Funktion approximiert werden kann. Diese Vermutung ist bereits widerlegt worden²⁾. Die dadurch entstehende Frage nach einer Charakterisierung derjenigen monotonen N-Funktionen, für welche eine solche Approximation immer möglich ist, wird vollständig beantwortet durch den folgenden

Satz. $M(u)$ sei eine monotone N-Funktion. Dann und nur dann kann jede mit $M(u)$ integrierbare Funktion mit beliebiger Genauigkeit im Mittel mit $M(u)$ durch stetige Funktionen approximiert werden, wenn

$$(1) \quad M(u+1) = O[M(u)] \text{ für } |u| \rightarrow \infty$$

gilt.

Beispiele: $M(u) = |u|e^{|u|}$ erfüllt (1), $M(u) = |u|e^{|u|^2}$ erfüllt (1) nicht.

Beweis.

1. Die Bedingung ist hinreichend:

Aus (1) folgt die Existenz einer Konstanten K , so daß

$$(1') \quad M(u+1) \leq K M(u) \text{ für } u \geq 1.$$

$f(x)$ sei die mit $M(u)$ integrierbare Funktion. Sie ist definitionsgemäß meßbar in $\langle 0, 1 \rangle$, daher nach einem LUSINSCHEN Satze³⁾ stetig

2) Z. W. BIRNBAUM und W. ORLICZ, Über Approximation im Mittel, *Studia Math.* 2 (1930) p. 197. Dieser Arbeit sind die hier gebrauchten Methoden z. T. entnommen, und auch die hier behandelte Fragestellung stammt von Herrn ORLICZ.

3) Siehe z. B. L. W. COHEN, A new proof of Lusins theorem, *Fund. Math.* 9 (1927) p. 122.

auf einer perfekten Menge E , deren Maß beliebig nahe an 1 vorgegeben werden kann. Wir wählen E so groß, daß

$$(2) \quad \int_{CE} M[f(x)] dx < \frac{\varepsilon}{3}$$

wird, wo CE die zu E in $\langle 0, 1 \rangle$ komplementäre Menge bedeutet. CE besteht aus abzählbar vielen Intervallen

$$CE = \delta_1 + \delta_2 + \dots + \delta_n + \dots,$$

deren Endpunkte zu E gehören. Das Maximum von $|f(x)|$ auf E bezeichnen wir mit μ und setzen

$$p = [\mu] + 1.$$

Wir wählen N so groß, daß

$$(3) \quad K^p \int_{\sum_{v=N+1}^{\infty} \delta_v} M[f(x)] dx < \frac{\varepsilon}{6}, \quad \int_{\sum_{v=N+1}^{\infty} \delta_v} M[1+p] dx < \frac{\varepsilon}{6}$$

wird, wobei K die Konstante aus (1') ist. Schließlich zerlegen wir jedes der Intervalle $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_N$ in drei Teilintervalle

$$\delta_v = \delta'_v + \delta''_v + \delta'''_v \quad (v = 1, 2, \dots, N)$$

so daß das linke Ende von δ'_v mit dem linken Ende von δ_v , das rechte Ende von δ'''_v mit dem rechten Ende von δ_v zusammenfällt, δ''_v also das Mittelstück bildet u. zw. wählen wir δ'_v und δ'''_v so klein, daß

$$(4) \quad K^p \int_{\sum_{v=1}^N \delta'_v + \delta'''_v} M[f(x)] dx < \frac{\varepsilon}{6}, \quad \int_{\sum_{v=1}^N \delta'_v + \delta'''_v} M[1+p] dx < \frac{\varepsilon}{6}$$

wird.

Wir definieren nun die in $\langle 0, 1 \rangle$ stetige Funktion $g(x)$ folgendermaßen

$$(5) \quad g(x) = f(x) \quad \text{für } x \in E,$$

$$(6) \quad g(x) = 0 \quad \text{für } x \in \delta''_v, \quad (v = 1, 2, \dots, N)$$

$$(7) \quad g(x) \quad \text{linear zwischen den an den Enden des betreffenden Intervalls bereits definierten Werten für}$$

$$x \in \delta'_v, \quad x \in \delta'''_v, \quad (v = 1, 2, \dots, N)$$

$$x \in \delta_v \quad (v \geq N+1).$$

Es ist

$$\int_0^1 M[f(x) - g(x)] dx = \int_E + \int_{\sum_{v=1}^N (\delta'_v + \delta''_v)} + \int_{\sum_{v=N+1}^{\infty} \delta_v} + \int_{\sum_{v=1}^N \delta''_v}$$

und für die einzelnen Integrale gelten die folgenden Abschätzungen:

$$\begin{aligned} \int_E M[f(x) - g(x)] dx &= 0 \text{ wegen (5);} \\ \int_{\sum_{v=1}^N (\delta'_v + \delta''_v)} M[f(x) - g(x)] dx &\leq \int_{\sum_{v=1}^N (\delta'_v + \delta''_v)} M[|f(x)| + |g(x)|] dx \\ &\leq \int_{\sum_{v=1}^N (\delta'_v + \delta''_v)} M[|f(x)| + p] dx \end{aligned}$$

wegen (7) und da nach (1')

$$(8) \quad \frac{M[u+p]}{M[u]} = \frac{M[u+p]}{M[u+p-1]} \cdot \frac{M[u+p-1]}{M[u+p-2]} \cdots \frac{M[u+1]}{M[u]} \leq K^p$$

für $u \geq 1$,

erhalten wir mit Rücksicht auf (4)

$$\int_{\sum_{v=1}^N (\delta'_v + \delta''_v)} M[f(x) - g(x)] dx \leq \int_{\sum_{v=1}^N (\delta'_v + \delta''_v)} M[1+p] dx + K^p \cdot \int_{\sum_{v=1}^N (\delta'_v + \delta''_v)} M[f(x)] dx < \frac{\varepsilon}{3};$$

ebenso findet man nach (3)

$$\begin{aligned} \int_{\sum_{v=N+1}^{\infty} \delta_v} M[f(x) - g(x)] dx \\ \leq \int_{\sum_{v=N+1}^{\infty} \delta_v} M[1+p] dx + K^p \cdot \int_{\sum_{v=N+1}^{\infty} \delta_v} M[f(x)] dx < \frac{\varepsilon}{3}; \end{aligned}$$

schließlich ist nach (2)

$$\int_{\sum_{v=1}^N \delta''_v} M[f(x) - g(x)] dx = \int_{\sum_{v=1}^N \delta''_v} M[f(x)] dx \leq \int_{cE} M[f(x)] dx < \frac{\varepsilon}{3}.$$

Daher

$$\int_0^1 M[f(x) - g(x)] dx < \varepsilon, \quad \text{w. z. b. w.}$$

Die bei diesem Beweise konstruierte stetige Funktion $g(x)$ hat die Eigenschaft, daß sie auf einer Menge von beliebig vorgegebenem Maße < 1 mit der Funktion $f(x)$ identisch ist.

2. Die Bedingung (1) ist notwendig:

Gilt (1) nicht, so ist für kein $\varepsilon > 0$ $\frac{M(u+\varepsilon)}{M(u)} = O(1)$ für $u \rightarrow \infty$, denn aus $\frac{M(u+\varepsilon)}{M(u)} \leq K$ für $u \geq d > 0$ würde wegen $M(u) > 0$ für $u > 0$ auch $\frac{M(u+\varepsilon)}{M(u)} \leq K'$ für $u \geq 1$ folgen und daraus könnte man ähnlich wie in (8) schließen, daß

$$\frac{M(u+1)}{M(u)} \leq K' \left[\frac{1}{\varepsilon} \right] + 1$$

für $u \geq 1$ gilt.

Für jede Zahl $\varepsilon = \frac{1}{n}$ ($n = 1, 2, \dots$) gibt es daher eine Folge u_n , so daß

$$M\left(u_n + \frac{1}{n}\right) > 2^n M(u_n), \quad n = 1, 2, \dots$$

und

$$0 < u_n \xrightarrow{n \rightarrow \infty} \infty.$$

Wir können $M(u_n) \geq 1$ voraussetzen.

Das Intervall $\langle 0, 1 \rangle$ sei als Summe von abzählbar vielen, punktfremden Mengen dargestellt, von denen jede mit jedem Teilintervall von $\langle 0, 1 \rangle$ einen Durchschnitt von positivem Maße liefert⁴⁾. Diese Mengen seien zu einer Doppelfolge A_{np}^* ($n, p = 1, 2, \dots$) angeordnet. Alle Teilintervalle von $\langle 0, 1 \rangle$ mit rationalen Endpunkten seien zu einer Folge $\delta_1, \delta_2, \dots, \delta_p, \dots$ angeordnet. Wir definieren

$$A_{np} = A_{np}^* \cdot \delta_p.$$

Es ist $|A_{np}| > 0$ ⁵⁾. $\sum_{n=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{\infty} |A_{np}| \leq 1$ und $A_{np} \cdot A_{n'p'} = 0$, wenn $(n-n')^2 + (p-p')^2 > 0$. In jeder Menge A_{np} bestimmen wir noch zwei Folgen von punktfremden Teilmengen $\{A_{np}^{(v)}\}, \{A_{np}^{(v')}\}$ mit den

4) Vgl. C. CARATHÉODORY, Vorlesungen über reelle Funktionen, II. Aufl. (1927) S. 407–408.

5) Ist E eine meßbare Menge, so bezeichnen wir ihr Maß mit $|E|$.

folgenden Eigenschaften

$$\begin{aligned} A_{np}^{(v)} &\subset A_{np}, \quad A_{np}^{\prime(v)} \subset A_{np}, \\ \sum_{v=1}^{\infty} A_{np}^{(v)} \cdot \sum_{v=1}^{\infty} A_{np}^{\prime(v)} &= 0, \\ |A_{np}^{(v)}| &= |A_{np}^{\prime(v)}| = \frac{|A_{np}|}{M[u_{nv}] \cdot 2^{v+1}}. \end{aligned}$$

Schließlich definieren wir

$$\begin{aligned} f(x) &= u_{nv} \quad \text{für } x \in A_{np}^{(v)} \quad (p = 1, 2, \dots) \\ f(x) &= -u_{nv} \quad \text{für } x \in A_{np}^{\prime(v)} \quad (p = 1, 2, \dots) \\ f(x) &= 0 \quad \text{in allen anderen Punkten von } \langle 0, 1 \rangle. \end{aligned}$$

Dann ist

$$\begin{aligned} \int_0^1 M[f(x)] dx &= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{\infty} \sum_{v=1}^{\infty} \int_{A_{np}^{(v)} + A_{np}^{\prime(v)}} M[f(x)] dx \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{v=1}^{\infty} M(u_{nv}) \sum_{p=1}^{\infty} (|A_{np}^{(v)}| + |A_{np}^{\prime(v)}|) \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{v=1}^{\infty} M(u_{nv}) \sum_{p=1}^{\infty} \frac{|A_{np}|}{M[u_{nv}] 2^v} \\ &= \sum_{v=1}^{\infty} \frac{1}{2^v} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{p=1}^{\infty} |A_{np}| \leq 1. \end{aligned}$$

Ist nun $g(x) \not\equiv 0$ eine stetige Funktion, so gibt es eine Zahl n und ein Intervall δ_p , so daß entweder a) $g(x) > \frac{1}{n}$ oder b) $g(x) < -\frac{1}{n}$ ist in δ_p . Dann wird im Falle a)

$$\begin{aligned} \int_0^1 M[f(x) + g(x)] dx &\geq \int_{\delta_p} M[f(x) + g(x)] dx \geq \int_{A_{np}} M[f(x) + g(x)] dx \\ &\geq \int M\left[u_{nv} + \frac{1}{n}\right] dx \geq \sum_{v=1}^{\infty} |A_{np}^{(v)}| \cdot 2^v \cdot M(u_{nv}) \\ &\quad \sum_{v=1}^{\infty} A_{np}^{(v)} \\ &= \sum_{v=1}^{\infty} \frac{|A_{np}|}{M[u_{nv}] \cdot 2^{v+1}} \cdot 2^v \cdot M(u_{nv}) = \infty. \end{aligned}$$

Im Falle b) führt man dieselbe Überlegung mit Hilfe der Mengen $A_{np}^{\prime(v)}$ durch und findet ebenfalls $\int_0^1 M[f(x) + g(x)] dx = \infty$.

Über einige Konvergenzsätze aus der Theorie der konformen Abbildung.

Von

Stefan Warschawski in Königsberg i. Pr.

Vorgelegt von E. LANDAU in der Sitzung am 21. November 1930.

Einleitung.

In einer vor einigen Jahren erschienenen Arbeit¹⁾ hat Herr BIEBERBACH vor allem den folgenden Satz bewiesen:

Es sei C eine geschlossene rektifizierbare Jordankurve in der w -Ebene, die für ein ε , $0 < \varepsilon < 1$, ganz dem Kreisring

$$(1) \quad 1 - \varepsilon \leq |w| \leq 1 + \varepsilon$$

angehört und für deren Länge L

$$(2) \quad 2\pi(1 - \varepsilon) \leq L \leq 2\pi(1 + \varepsilon)$$

gilt. Bildet $w = f(z)$ mit $f(0) = 0$, $f'(0) > 0$ den Kreis $|z| < 1$ konform auf das Innere von C ab, so gilt gleichmäßig in $|z| \leq 1$ für die (bekanntlich in $|z| \leq 1$ stetige) Funktion $f(z)$

$$(3) \quad |f(z) - z| \leq \pi \sqrt{2\varepsilon} \sqrt{1 + \frac{\varepsilon}{2(2-\varepsilon)^2}} \sqrt{2\varepsilon + \left(2 + \frac{1}{2}\varepsilon\right)^2} < 4\pi \sqrt{2\varepsilon}.$$

Dieser Satz gibt eine Schranke dafür an, wie stark sich die Abbildungsfunktion $w = f(z)$ von $|z| < 1$ auf das Innere G von C an diejenige $w = z$ des Einheitskreises auf sich selbst annähert, wenn C in dem durch (1) und (2) präzisierten Sinne gegen die Peripherie des Einheitskreises konvergiert. Gleichzeitig zeigt Herr BIEBERBACH, daß die Größenordnung $\sqrt{\varepsilon}$ der von ihm angegebenen Schranke nicht verbessert werden kann. Dagegen ist der bei $\sqrt{\varepsilon}$ auftretende Koeffizient $\pi \sqrt{2}$ in einer später erschienenen Note von

1) L. BIEBERBACH, Über die Kreisabbildung von schlichten nahezu kreisförmigen Bereichen, Sitzungsberichte der Berliner Akademie, math.-phys. Kl., 1924, S. 181—188.

Herrn LANDAU²⁾ verbessert worden, indem Herr LANDAU bewies, daß die linke Seite von (3) $< 2\sqrt{\frac{\pi^2}{3}} - 2\sqrt{\varepsilon} + O(\varepsilon)$ ist.

Ein Teil der von Herrn BIEBERBACH in dem Beweise seines Satzes hergeleiteten Ungleichungen kann nun zum Beweise des folgenden Satzes verwertet werden:

Unter den Annahmen (1) und (2) über die Kurve C gilt für die Ableitung $f'(z)$ der oben genannten Funktion $f(z)$: es ist

$$(4) \quad \int_0^{2\pi} |f'(re^{i\vartheta}) - 1| d\vartheta \leq \Phi(\varepsilon) = 2\pi\sqrt{2\varepsilon} \cdot (\sqrt{1+\varepsilon} + 1) \sqrt{1 + \frac{\varepsilon}{2(1+\sqrt{1-\varepsilon})}} \\ \leq 2\pi\sqrt{2\varepsilon} \left(1 + \frac{\varepsilon}{4}\right) \left(2 + \frac{\varepsilon}{2}\right)$$

gleichmäßig für alle r mit $0 \leq r < 1$.

Dieses Resultat kann (in Analogie zu einer bekannten Ausdrucksweise) kurz dahin formuliert werden (vgl. Nr. 3), daß das Drehungs- und Streckungsverhältnis bei der durch $f(z)$ vermittelten Abbildung des Einheitskreises auf den „nahezu kreisförmigen Bereich“ G „im Mittel“ nahezu 1 ist. — Die Behauptung des Satzes von Herrn BIEBERBACH ergibt sich hieraus durch Anwendung der von den Herren L. FEJÉR und F. RIESZ³⁾ herrührenden, für jede in $|z| < 1$ reguläre Funktion $\varphi(z)$ für $r < 1$ gültigen Relation

$$(5) \quad \int_{-r}^{+r} |\varphi(\varrho e^{i\vartheta})| d\varrho \leq \frac{r}{2} \int_0^{2\pi} |\varphi(re^{i\vartheta})| d\vartheta$$

(mit einer unwesentlich besseren Schranke) so ($z = re^{i\vartheta}$):

$$|f(z) - z| = \left| \int_0^z (f'(\xi) - 1) d\xi \right| \leq \int_0^r |f'(\varrho e^{i\vartheta}) - 1| d\varrho \\ \leq \int_{-r}^{+r} |f'(\varrho e^{i\vartheta}) - 1| d\varrho \leq \frac{r}{2} \int_0^{2\pi} |f'(re^{i\vartheta}) - 1| d\vartheta \leq \frac{1}{2} \Phi(\varepsilon).$$

Herr BIEBERBACH verwendet bei dem Beweise seines Satzes an Stelle der Relation (5) eine bekannte Ungleichung von Herrn HILBERT über bilineare Formen, was im wesentlichen auf dasselbe hinausläuft. Jedoch erfordert die Anwendung dieser Ungleichung eine etwas andere Anordnung des Beweises, sodaß dabei dieser Satz über $f'(z)$ nicht explizite mit herauskommt.

2) E. LANDAU, Einige Bemerkungen über schlichte Abbildung, Jahresbericht der Deutschen Mathematiker-Vereinigung, Bd. XXXIV, S. 239–243.

3) L. FEJÉR und F. RIESZ, Über einige funktionentheoretische Ungleichungen, Math. Zeitschr., Bd. 11 (1921), S. 305–314 (s. Satz II).

Wir geben nun im folgenden (im Abschnitt I) den Beweis von (4) an, bei dem wir einen Teil der BIEBERBACHSchen Abschätzungen benutzen. Im Abschnitt II wird sodann die in (4) steckende Tatsache, daß $f'(z)$ „im Mittel“ gegen 1, die Ableitung der Funktion $w = z$, die den Einheitskreis auf sich selbst abbildet, konvergiert, durch den folgenden Satz verallgemeinert: (Satz II) Sind C_n ($n = 1, 2, \dots$) beliebige geschlossene Jordankurven, die gegen eine Grenzkurve C mit $n \rightarrow \infty$ konvergieren (der Begriff „konvergieren“ wird in Nr. 4 erklärt), gilt ferner für ihre Längen L_n und die Länge L von C $\lim_{n \rightarrow \infty} L_n = L$, so gilt für die (geeignet normierten) Abbildungsfunktionen $f_n(z)$ und $f(z)$ von $|z| < 1$ auf das Innere von C_n bzw. C

$$(8) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \int_0^{2\pi} |f'_n(re^{i\vartheta}) - f'(re^{i\vartheta})| d\vartheta = 0$$

gleichmäßig für alle r mit $0 \leq r < 1$. Aus diesem Resultat kann ähnlich wie der BIEBERBACHSche Satz aus (4) der folgende (Satz III) hergeleitet werden: Unter den beiden Annahmen $C_n \rightarrow C$, $L_n \rightarrow L$ für $n \rightarrow \infty$ konvergieren die Funktionen $f_n(z)$ gleichmäßig in $|z| \leq 1$ gegen $f(z)$ (s. Nr. 5).

Man kann nun fragen, ob das Resultat (8) nicht verbessert werden kann, indem der Integrand in (8) in eine höhere Potenz als die erste erhoben wird. Dies ist nicht der Fall, wie z. B. aus der Tatsache hervorgeht, daß die fast überall existierenden Randwerte von $f'(z)$ für $|z| \uparrow 1^4$) nicht von höherer als der ersten Ordnung integrierbar zu sein brauchen⁵⁾. Dagegen kann man schärfere

4) Wir benutzen das von Herrn OSTROWSKI eingeführte Symbol $\uparrow$ bzw. $\downarrow$ um das monotone Zunehmen bzw. Abnehmen zum Ausdruck zu bringen.

5) Man kann dies etwa so einsehen: Man wähle für C eine geschlossene Jordankurve, die in einem ihrer Punkte P eine von zwei analytischen Kurvenzweigen gebildete Ecke der Öffnung $\pi\alpha$, $0 < \alpha < 2$, besitzt und sonst durchweg stetige Krümmung hat. Nach einem Satze von Herrn O. D. KELLOGG (vgl. die in Fußnote 6) zitierte Abhandlung, s. auch meine dort genannte Dissertation) ist die Ableitung $f'(z)$ der Abbildungsfunktion $w = f(z)$ von $|z| < 1$ auf das Innere von C in allen Punkten der Kreisperipherie stetig bis auf den Punkt $z = z_0$, der bei der Abbildung dem Punkte P entspricht. In der Umgebung dieses Punktes ($|z| \leq 1$, $z \neq z_0$) ist $f'(z) = (z - z_0)^{\alpha-1} \varphi(z)$, wo $\varphi(z)$ bei beliebiger Annäherung von z ($|z| \leq 1$) an z_0 stetig und $\neq 0$ ist (s. L. LICHTENSTEIN, Journal für reine und angewandte Mathematik, 140, S. 100—119). Nun kann man zur Approximation von C analytische Kurven C_n wählen (z. B. eine Folge der Niveaukurven $w = f(r_n e^{i\vartheta})$, $n = 1, 2, \dots$, $\lim_{n \rightarrow \infty} r_n = 1$ von $f(z)$); für diese Kurven, die ja bekanntlich gegen die Randkurve C konvergieren, gilt auch die Bedingung $\lim L_n = L$,

Resultate in dieser Richtung erzielen, wenn man über die Kurven C_n und C mehr voraussetzt, nämlich, daß C_n und C durchweg stetige Tangenten besitzen, und daß nicht nur die Kurven C_n allein gegen C konvergieren, sondern auch in einem unten näher definierten Sinne die Tangenten von C_n gegen „entsprechende“ Tangenten von C konvergieren. Wir beweisen genauer den folgenden Satz: (Satz V) *Die durchweg mit stetiger Tangente versehenen Kurven C_n mögen mit $n \rightarrow \infty$ gegen die gleichfalls durchweg mit stetiger Tangente versehene Kurve C „parametral von 1. Ordnung konvergieren“, d. h. es soll Parameterdarstellungen $w = w_n(t)$, $w = w(t)$, $0 \leq t \leq T$ von C_n bzw. C mit stetigen $w'_n(t)$, $w'(t)$, ($w'(t) \neq 0$ in $\langle 0, T \rangle$) geben, so daß $w_n(t) \Rightarrow w(t)$, $w'_n(t) \Rightarrow w'(t)$ konvergiert. Dann gilt für die geeignet normierten Abbildungsfunktionen $f_n(z)$ und $f(z)$ von $|z| < 1$ auf das Innere von C_n bzw. C : für jedes feste $p > 0$ konvergiert das Integral*

$$\int_0^{2\pi} |f'_n(re^{i\vartheta}) - f'(re^{i\vartheta})|^p d\vartheta \rightarrow 0$$

gleichmäßig für alle r mit $0 \leq r < 1$ mit $n \rightarrow \infty$.

Zum Beweise des Satzes brauchen wir vier Hilfssätze, von denen die Hilfssätze 2 und 3 auch vielleicht allgemeiner von Interesse sind. Ferner möchten wir auch den Satz IV hervorheben.

Schließlich bemerken wir noch, daß aus den Voraussetzungen des Satzes V noch keineswegs gefolgert werden kann, daß etwa die Funktionen $f'_n(z)$ gleichmäßig in $|z| < 1$ (in der vollen offenen Kreisscheibe) gegen $f'(z)$ konvergieren. Dies ergibt sich ähnlich wie obige Bemerkung bei rektifizierbaren Kurven (siehe Fußnote⁵⁾)

vgl. Nr. 1 des Textes). Wäre also für ein festes $p > 1$ allgemein gleichmäßig für alle r mit $0 \leq r < 1$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_0^{2\pi} |f'_n(re^{i\vartheta}) - f'(re^{i\vartheta})|^p d\vartheta = 0,$$

so wäre insbesondere bei festem n für alle $r < 1$

$$\int_0^{2\pi} |f'_n(re^{i\vartheta}) - f'(re^{i\vartheta})| d\vartheta < K,$$

wo K eine von r freie Konstante ist. Hieraus folgt aber, daß für die für alle ϑ in $\langle 0, 2\pi \rangle$ bis auf $\vartheta = \vartheta_0 = \arg z_0$ existierende Randfunktion $|f'_n(e^{i\vartheta}) - f'(e^{i\vartheta})|^p$ der in jedem abgeschlossenen, ϑ_0 nicht enthaltenden Teilintervall von $\langle 0, 2\pi \rangle$ für $r \uparrow 1$ gleichmäßig konvergenten Funktionenmenge $|f'_n(re^{i\vartheta}) - f'(re^{i\vartheta})|^p$

$$\int_0^{2\pi} |f'_n(e^{i\vartheta}) - f'(e^{i\vartheta})|^p d\vartheta$$

existiert. Da $f_n(z)$ auf $|z| = 1$ noch analytisch ist, so würde hieraus die Existenz

z. B. aus der Tatsache, daß — trotz der Annahme, daß C stetige Tangente besitzt — $f'(z)$ in $|z| < 1$ nicht beschränkt zu sein braucht. Auf diese Tatsache hat zuerst O. D. KELLOGG durch Angabe eines Beispiels hingewiesen⁶⁾. Um die gleichmäßige Konvergenz der Ableitung in der vollen Kreisscheibe herleiten zu können, muß man noch weitere Charakteristika der Randkurven heranziehen. Darauf hoffen wir in einer anderen Mitteilung eingehen zu können.

I. Über Drehungs- und Streckungsschranken bei der Abbildung von nahezu kreisförmigen Bereichen.

1. Wir stellen zunächst einige bekannte Tatsachen über die konforme Abbildung von Gebieten G zusammen, die von einer einfach geschlossenen *rektifizierbaren* Kurve C begrenzt werden. $w = f(z)$ bilde $|z| < 1$ auf ein solches Gebiet G in der w -Ebene ab, und es sei $f'(0) > 0$. Da wegen der Schlichtheit von $f(z)$ in $|z| < 1$ $f'(z) \neq 0$ in $|z| < 1$ ist, ist

$$\sqrt{f'(z)} = \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} z^{\nu}, \quad c_0 > 0,$$

in $|z| < 1$ eindeutig regulär, und es gilt für die Längen L_r der „Niveaukurven“ $|z| = r$

$$L_r = \int_0^{2\pi} |f'(r e^{i\vartheta})| r d\vartheta = r \int_0^{2\pi} |\sqrt{f'(r e^{i\vartheta})}|^2 d\vartheta = 2\pi r \sum_{\nu=0}^{\infty} |c_{\nu}|^2 r^{2\nu}$$

und für die von C

$$L = 2\pi \sum_{\nu=0}^{\infty} |c_{\nu}|^2.$$

des Integrals $\int_0^{2\pi} |f'(e^{i\vartheta})|^p d\vartheta$ folgen — was für die oben angegebene Funk-

tion $f(z)$ sicher nicht zutrifft, wenn $1 - \alpha > \frac{1}{p}$ gewählt wird.

6) O. D. KELLOGG, Transactions of the american Math. Society, Bd. 13 (1912), S. 109–123, s. insbesondere S. 114. S. auch meine demnächst in der Mathematischen Zeitschr. erscheinende Dissertation: Über das Randverhalten der Ableitung der Abbildungsfunktion bei konformer Abbildung. — KELLOGG betrachtet die durch $w = \kappa z \log z$ (κ Konstante) vermittelte Abbildung geeigneter Gebiete, die den Nullpunkt als Randpunkt enthalten. Aus dem KELLOGGSchen Beispiel läßt sich auch leicht erkennen, daß auch keine Relation der Form ($z = r e^{i\vartheta}$)

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_0^{2\pi} e^p |f'_n(z) - f'(z)| d\vartheta = 1$$

gleichmäßig für $0 \leq r < 1$ erwartet werden kann.

Ferner konvergieren L_r und auch noch $\frac{L_r}{r}$ monoton wachsend gegen L mit $r \uparrow 1$ ⁷⁾.

2. Wir beweisen nunmehr den folgenden

Satz I. Es sei C eine geschlossene rektifizierbare Jordankurve in der w -Ebene, die für ein ε mit $0 < \varepsilon < 1$ ganz dem Kreisring

$$(1) \quad 1 - \varepsilon \leq |w| \leq 1 + \varepsilon$$

angehört und für deren Länge L

$$(2) \quad 2\pi(1 - \varepsilon) \leq L \leq 2\pi(1 + \varepsilon)$$

gilt. Bildet $w = f(z)$ mit $f(0) = 0$, $f'(0) > 0$ den Kreis $|z| < 1$ auf das Innere von C konform ab, so gilt gleichmäßig in $|z| = r < 1$

$$(4) \quad \int_0^{2\pi} |f'(re^{i\vartheta}) - 1| d\vartheta \leq \Phi(\varepsilon)$$

mit

$$\begin{aligned} \Phi(\varepsilon) &= 2\pi\sqrt{2\varepsilon} \sqrt{1 + \frac{\varepsilon}{2(1 + \sqrt{1 - \varepsilon})^2}} (\sqrt{1 + \varepsilon} + 1) \\ &\leq 2\pi\sqrt{2\varepsilon} \left(1 + \frac{\varepsilon}{4}\right) \left(2 + \frac{\varepsilon}{2}\right). \end{aligned}$$

Beweis. Es ist

$$\sqrt{f'(z)} = \sum_{\nu=0}^{\infty} c_{\nu} z^{\nu}, \quad c_0 > 0,$$

in $|z| < 1$ eindeutig regulär. Nun ist für $r < 1$

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} |f'(re^{i\vartheta}) - 1| d\vartheta &= \int_0^{2\pi} |\sqrt{f'(re^{i\vartheta})} - 1| d\vartheta \\ (6) \quad &= \int_0^{2\pi} |\sqrt{f'} - 1| |\sqrt{f'} + 1| d\vartheta \\ &\leq \sqrt{\int_0^{2\pi} |\sqrt{f'(re^{i\vartheta})} - 1|^2 d\vartheta} \sqrt{\int_0^{2\pi} |\sqrt{f'(re^{i\vartheta})} + 1|^2 d\vartheta}. \end{aligned}$$

Der zweite Faktor des zuletzt erhaltenen Ausdrucks ist nach der MINKOWSKISCHEN Ungleichung

$$\begin{aligned} &\leq \left(\int_0^{2\pi} |\sqrt{f'(re^{i\vartheta})}|^2 d\vartheta \right)^{\frac{1}{2}} + \left(\int_0^{2\pi} d\vartheta \right)^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{L_r}{r}} + \sqrt{2\pi} \\ &\leq \sqrt{L} + \sqrt{2\pi} \leq \sqrt{2\pi} (\sqrt{1 + \varepsilon} + 1). \end{aligned}$$

7) Vgl. für Nr. 1 die in Fußnote 1) genannte Arbeit von Herrn BIEBERBACH

Für die Abschätzung des ersten Faktors bemerken wir, daß

$$\int_0^{2\pi} |\sqrt{f'(r e^{i\vartheta})} - 1|^2 d\vartheta = 2\pi \left((c_0 - 1)^2 + \sum_{\nu=1}^{\infty} |c_\nu|^2 r^{2\nu} \right)$$

und daher wegen

$$\begin{aligned} 2\pi \left(c_0^2 + \sum_{\nu=1}^{\infty} |c_\nu|^2 r^{2\nu} \right) &= \int_0^{2\pi} |\sqrt{f'(r e^{i\vartheta})}|^2 d\vartheta = \frac{L_r}{r} < L, \\ \int_0^{2\pi} |\sqrt{f'(r e^{i\vartheta})} - 1|^2 d\vartheta &\leq 2\pi (c_0 - 1)^2 + L - 2\pi c_0^2 \\ &= 2\pi (c_0 - 1)^2 + L - 2\pi + 2\pi (1 - c_0^2) \\ &\leq 2\pi (c_0 - 1)^2 + 2\pi \varepsilon + 2\pi (1 - c_0^2) \end{aligned}$$

ist. Nun beachte man, daß wegen (1), d. h.

$$1 - \varepsilon \leq |f(z)| \leq 1 + \varepsilon \quad \text{für } |z| = 1$$

nach der vom SCHWARZschen Lemma her bekannten Schlußweise auch für $|z| < 1$

$$1 - \varepsilon \leq \left| \frac{f(z)}{z} \right| \leq 1 + \varepsilon$$

und daher

$$1 - \varepsilon \leq |f'(0)| = c_0^2 < 1 + \varepsilon$$

ist. Daher ist auch

$$\begin{aligned} 1 - c_0^2 &\leq \varepsilon. \quad (1 - c_0)^2 \leq (\text{Max } (1 - \sqrt{1 - \varepsilon}, \sqrt{1 + \varepsilon} - 1))^2 = (1 - \sqrt{1 - \varepsilon})^2 \\ &= \left(\frac{\varepsilon}{1 + \sqrt{1 - \varepsilon}} \right)^2 \end{aligned}$$

und somit

$$\int_0^{2\pi} |\sqrt{f'(r e^{i\vartheta})} - 1|^2 d\vartheta \leq 2\pi \left(2\varepsilon + \frac{\varepsilon^2}{(1 + \sqrt{1 - \varepsilon})^2} \right)$$

und also schließlich wegen (6)

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} |f'(r e^{i\vartheta}) - 1| d\vartheta &\leq 2\pi \sqrt{2\varepsilon} \sqrt{1 + \frac{\varepsilon}{2(1 + \sqrt{1 - \varepsilon})^2}} (\sqrt{1 + \varepsilon} + 1) \\ &\leq 2\pi \sqrt{2\varepsilon} \left(1 + \frac{\varepsilon}{4} \right) \left(2 + \frac{\varepsilon}{2} \right), \quad \text{w. z. b. w.} \end{aligned}$$

3. Aus diesem Resultat ergibt sich insbesondere,

$$f'(z) = R(z) e^{i\theta(z)}$$

gesetzt,

$$(6a) \quad \int_0^{2\pi} |R(r e^{i\vartheta}) - 1| d\vartheta \leq \int_0^{2\pi} |f'(r e^{i\vartheta}) - 1| d\vartheta \leq \Phi(\varepsilon),$$

und daher wegen

$$\begin{aligned}\int_0^{2\pi} |R e^{i\theta} - 1| d\theta &= \int_0^{2\pi} |R e^{i\theta} - e^{i\theta} + e^{i\theta} - 1| d\theta \\ &\geq \int_0^{2\pi} |e^{i\theta} - 1| d\theta - \int_0^{2\pi} |R - 1| d\theta\end{aligned}$$

auch

$$(6b) \quad \int_0^{2\pi} |e^{i\theta} - 1| d\theta \leq 2\Phi(\varepsilon).$$

Diese Ungleichungen (6a) und (6b) können kurz dahin formuliert werden, daß die *Streckung und Drehung*, die ein durch einen Punkt z des Einheitskreises hindurchgehendes Linienelement bei der Abbildung erfährt, „im Mittel“ sehr klein ist.

II. Verallgemeinerung auf beliebige rektifizierbare Kurven.

4. Wir wollen nunmehr das obige Resultat auf den allgemeineren Fall ausdehnen, in dem wir den Kreis $|w| = 1$ durch eine beliebige rektifizierbare Jordankurve ersetzen. Wir werden hier aber nicht eine der obigen Abschätzung (4) analoge Abschätzung herleiten, sondern nur den sogleich weiter unten zu formulierenden Konvergenzsatz beweisen.

Es sei C eine geschlossene Jordankurve und ε eine beliebige positive Zahl. Wir beschreiben um jeden Punkt von C den Kreis mit dem Radius ε und bezeichnen das von diesen Kreisen überdeckte (ev. mehrfach zusammenhängende) Gebiet G_ε als die ε -Umgebung der Kurve C . Dann sagen wir (wie üblich), die geschlossenen Jordankurven C_n ($n = 1, 2, \dots$) konvergieren mit $n \rightarrow \infty$ gegen die geschlossene Jordankurve C , wenn in jeder beliebigen ε -Umgebung von C fast alle C_n liegen (d. h. alle mit endlich vielen Ausnahmen).

Dann lautet unser Satz:

Satz II. Die geschlossenen rektifizierbaren Jordankurven C_n ($n = 1, 2, \dots$) in der w -Ebene mögen gegen die geschlossene rektifizierbare Jordankurve C konvergieren. Ferner gelte für die Längen L_n und L von C_n bzw. C

$$(7) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} L_n = L.$$

Die Funktionen $w = f_n(z)$ ($n = 1, 2, \dots$) resp. $w = f(z)$ mögen den Einheitskreis $|z| < 1$ so auf das Innere von C_n bzw. C abbilden, daß $f_n(0) = f(0) = w_0$ ist, wo w_0 dem Inneren aller C_n und dem von C angehört, und daß ferner $f'_n(0) > 0$, $f'(0) > 0$ ist.

Dann gilt gleichmäßig für $0 < r < 1$

$$(8) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \int_0^{2\pi} |f'_n(re^{i\vartheta}) - f'(re^{i\vartheta})| d\vartheta = 0.$$

Beweis. Da $f'_n(z)$ und $f'(z)$ in $|z| < 1$ von 0 verschieden sind, sind

$$\sqrt{f'_n(z)} = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu}^{(n)} z^{\nu}, \quad a_0^{(n)} > 0, \quad \sqrt{f'(z)} = \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\nu} z^{\nu}, \quad a_0 > 0,$$

in $|z| < 1$ eindeutig regulär. Ferner gilt für die Längen L_n bzw. L von C_n bzw. C

$$(9) \quad L_n = 2\pi \sum_{\nu=0}^{\infty} |a_{\nu}^{(n)}|^2, \quad L = 2\pi \sum_{\nu=0}^{\infty} |a_{\nu}|^2.$$

Nun gilt für $r < 1$

$$\begin{aligned} & \int_0^{2\pi} |f'_n(re^{i\vartheta}) - f'(re^{i\vartheta})| d\vartheta \\ (10) \quad &= \int_0^{2\pi} |\sqrt{f'_n(re^{i\vartheta})} - \sqrt{f'(re^{i\vartheta})}| |\sqrt{f'_n(re^{i\vartheta})} + \sqrt{f'(re^{i\vartheta})}| d\vartheta \\ &\leq \left(\int_0^{2\pi} |\sqrt{f'_n(re^{i\vartheta})} - \sqrt{f'(re^{i\vartheta})}|^2 d\vartheta \right)^{\frac{1}{2}} \left[\left(\int_0^{2\pi} |\sqrt{f'_n(re^{i\vartheta})}|^2 d\vartheta \right)^{\frac{1}{2}} \right. \\ &\quad \left. + \left(\int_0^{2\pi} |\sqrt{f'(re^{i\vartheta})}|^2 d\vartheta \right)^{\frac{1}{2}} \right]. \end{aligned}$$

Da nach dem in Nr. 1 Gesagten

$$\int_0^{2\pi} |\sqrt{f'_n(re^{i\vartheta})}|^2 d\vartheta < L_n \quad \text{und} \quad \int_0^{2\pi} |\sqrt{f'(re^{i\vartheta})}|^2 d\vartheta < L$$

ist, ist der zweite Faktor in dem zuletzt erhaltenen Ausdruck $\leq \sqrt{L_n} + \sqrt{L}$. Dies konvergiert mit $n \rightarrow \infty$ gegen $2\sqrt{L}$. Für die Abschätzung des ersten Faktors bemerken wir zunächst, daß für $|z| = r < 1$

$$(11) \quad \int_0^{2\pi} |\sqrt{f'_n(re^{i\vartheta})} - \sqrt{f'(re^{i\vartheta})}|^2 d\vartheta = 2\pi \sum_{\nu=0}^{\infty} |a_{\nu}^{(n)} - a_{\nu}|^2 r^{2\nu} < 2\pi \sum_{\nu=0}^{\infty} |a_{\nu}^{(n)} - a_{\nu}|^2$$

gilt, wo die rechts stehende Reihe sicher wegen der Konvergenz der beiden Reihen in (9) konvergiert, wie man z. B. mit Hilfe der MINKOWSKISCHEN Ungleichung leicht erkennt. Ferner machen wir von der folgenden Tatsache Gebrauch: Bekanntlich folgt aus der Konvergenz der Kurven C_n gegen C in dem oben definierten Sinne,

daß gleichmäßig für $|z| \leq \varrho < 1$ $f'_n(z) \rightarrow f'(z)$ und daher auch $\sqrt{f'_n(z)} \rightarrow \sqrt{f'(z)}$ konvergiert (wenn diejenige Bestimmung der Wurzel genommen wird, für die $\sqrt{f'_n(0)} > 0$, $\sqrt{f'(0)} > 0$ ist). Somit konvergieren auch die Ableitungen von $\sqrt{f'_n(z)}$ gegen die entsprechenden Ableitungen von $\sqrt{f'(z)}$ gleichmäßig in $|z| \leq \varrho < 1$, und daher gilt insbesondere für jedes feste ganzzahlige $\nu > 0$

$$(12) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} a_\nu^{(n)} = a_\nu.$$

Schließlich bemerken wir, daß wegen (7)

$$(13) \quad L_n = 2\pi \sum_{\nu=0}^{\infty} |a_\nu^{(n)}|^2 \rightarrow L = 2\pi \sum_{\nu=1}^{\infty} |a_\nu|^2$$

konvergiert. Aus (12) und (13) folgt nun nach einem Satze von M. HILDEBRANDT⁸⁾, daß die Reihe

$$\sum_{\nu=0}^{\infty} |a_\nu^{(n)} - a_\nu|^2 \rightarrow 0$$

mit $n \rightarrow \infty$ konvergiert, und hieraus folgt mit Rücksicht auf (10), (11) nach dem oben Gesagten die Behauptung (8).

5. Aus diesem Ergebnis folgt ähnlich wie der BIEBERBACHSche Satz aus (4) ein Satz über die gleichmäßige Konvergenz der Funktionen $f_n(z) \rightarrow f(z)$ in $|z| \leq 1$. Beachtet man, daß $f_n(0) = f(0) = w_0$ ist, und integriert man geradlinig von 0 nach $z = r e^{i\vartheta}$, $|z| < 1$, so erhält man

$$\begin{aligned} |f_n(z) - f(z)| &= \left| \int_0^z [f'_n(\xi) - f'(\xi)] d\xi \right| \leq \int_0^r |f'_n(\varrho e^{i\vartheta}) - f'(\varrho e^{i\vartheta})| d\varrho \\ &\leq \int_{-r}^{+r} |f'_n(\varrho e^{i\vartheta}) - f'(\varrho e^{i\vartheta})| d\varrho, \end{aligned}$$

und daher ist nach dem bereits genannten Satze von L. FEJÉR und F. RIESZ

$$|f_n(z) - f(z)| \leq \frac{1}{2} \int_0^{2\pi} |f'_n(r e^{i\vartheta}) - f'(r e^{i\vartheta})| d\vartheta.$$

Die rechte Seite dieser Ungleichung konvergiert aber mit $n \rightarrow \infty$ gleichmäßig für alle $r < 1$ gegen 0. Daher konvergiert auch die

8) M. HILDEBRANDT, Necessary and sufficient conditions for the interchange of limit and summation in the case of sequences of infinite series of a certain type, *Annals of Mathematics*, second series, 14 (1912—1913), pp. 81—83; vgl. auch F. RIESZ, *Les systèmes d'équations linéaires à une infinité d'inconnues*, Paris 1913, pp. 58—59.

für $|z| \leq 1$ stetige linke Seite *gleichmäßig für alle $z \leq 1$ gegen 0* mit $n \rightarrow \infty$. Wir erhalten somit den

Satz III. *Unter den Voraussetzungen des Satzes II konvergieren die Funktionen $f_n(z)$ gleichmäßig in $|z| \leq 1$ gegen $f(z)$.*

Dieser Satz hängt mit einem Konvergenzsatz der Herren (COURANT und CARATHÉODORY⁹⁾ zusammen; jedoch wird dort die Tatsache der gleichmäßigen Konvergenz der Funktionen $f_n(z) \rightarrow f(z)$ in $|z| \leq 1$ unter anderen Annahmen über die Kurven C_n bewiesen. Es wird dort verlangt, daß die nicht notwendig rektifizierbaren geschlossenen Jordankurven C_n gegen die Grenzkurve C (im Sinne der obigen Definition) konvergieren, und daß sie darüber hinaus sämtlich einer weiteren Bedingung genügen, die sich auf die „Glattheit“ dieser Konvergenz bezieht. In unserem Satze III dagegen werden die C_n und C als rektifizierbar vorausgesetzt, und an die Stelle dieser zweiten Bedingung tritt hier die Annahme der Konvergenz der Längen L_n von C_n gegen die Länge L von C .

6. Die Voraussetzungen der Sätze II und III sind, wie sofort einzusehen ist, erfüllt, wenn die folgenden Annahmen gemacht werden:

1) Es möge für ein festes Intervall $0 \leq t \leq T$ für jede Kurve C_n und für C eine *totalstetige* Parameterdarstellung

$$w_n(t) = x_n(t) + iy_n(t), \quad w(t) = x(t) + iy(t), \quad 0 \leq t \leq T$$

geben (d. h. $w_n(t)$ und $w(t)$ sollen totalstetige Funktionen von t in $\langle 0, T \rangle$ sein).

2) Die Funktionen $w'_n(t)$ mögen „im Mittel“ gegen $w'(t)$ konvergieren, d. h. es sei

$$(14) \quad \lim_{n \rightarrow \infty} \int_0^T |w'_n(t) - w'(t)| dt = 0$$

und

3) sei für mindestens ein t , etwa $t = 0$, $\lim_{n \rightarrow \infty} w_n(t) = w(t)$.

Denn wegen

$$\begin{aligned} |w_n(t) - w(t)| &= |w_n(0) - w(0) + \int_0^t (w'_n(\tau) - w'(\tau)) d\tau| \leq |w_n(0) - w(0)| \\ &\quad + \int_0^t |w'_n(\tau) - w'(\tau)| d\tau \leq |w_n(0) - w(0)| \\ &\quad + \int_0^T |w'_n(\tau) - w'(\tau)| d\tau \rightarrow 0 \quad \text{für } n \rightarrow \infty \end{aligned}$$

9) R. COURANT, Über eine Eigenschaft der Abbildungsfunktionen bei kon-

folgt, daß die Kurven $C_n \rightarrow C$ im Sinne der oben aufgestellten Definition konvergieren. Ferner gilt wegen der Totalstetigkeit von $w_n(t)$ und $w(t)$ für die Längen L_n resp. L der Kurven C_n bzw. C die Darstellung¹⁰⁾

$$L_n = \int_0^T |w'_n(t)| dt, \quad L = \int_0^T |w'(t)| dt,$$

so daß aus (14) auch leicht $\lim_{n \rightarrow \infty} L_n = L$ folgt. Die Behauptung des Satzes II bleibt also auch richtig, wenn man seine auf die Konvergenz von C_n und L_n bezügliche Voraussetzung durch diese drei Annahmen ersetzt. Nun liefern die Funktionen $f_n(e^{i\vartheta})$ und $f(e^{i\vartheta})$ für $0 \leq \vartheta \leq 2\pi$ gleichfalls totalstetige Darstellungen der Kurven C_n resp. C ¹¹⁾. Andererseits ist nach einem bekannten Satze von FATOU¹²⁾ an jeder Stelle, an der $\frac{df_n(e^{i\vartheta})}{d\vartheta}$, $\frac{df(e^{i\vartheta})}{d\vartheta}$ existieren, also für alle ϑ in $(0, 2\pi)$ bis auf eine Menge vom Maße 0, die Ableitung $\frac{df_n(e^{i\vartheta})}{d\vartheta}$ resp. $\frac{df(e^{i\vartheta})}{d\vartheta}$ identisch mit der Randfunktion $f'_n(e^{i\vartheta}) i e^{i\vartheta}$ bzw. $f'(e^{i\vartheta}) i e^{i\vartheta}$ von $f'_n(r e^{i\vartheta}) i r e^{i\vartheta}$ bzw. $f'(r e^{i\vartheta}) i r e^{i\vartheta}$ für $r \uparrow 1$, und ferner ist¹¹⁾

$$\begin{aligned} \lim_{r \uparrow 1} \int_0^{2\pi} |f'_n(r e^{i\vartheta}) - f'(r e^{i\vartheta})| d\vartheta &= \int_0^{2\pi} |f'_n(e^{i\vartheta}) - f'(e^{i\vartheta})| d\vartheta \\ &= \int_0^{2\pi} \left| \frac{df_n(e^{i\vartheta})}{d\vartheta} - \frac{df(e^{i\vartheta})}{d\vartheta} \right| d\vartheta. \end{aligned}$$

Dieses Integral geht aber nach Satz II mit $n \rightarrow \infty$ gegen 0. Somit erhalten wir aus dem Satz II das folgende

Korrolar. Gelten für die geschlossenen rektifizierbaren Jordankurven die am Anfang von Nr. 6 gemachten drei Annahmen, so gilt für die durch die konforme Abbildung des Einheitskreises auf ihr Inneres gelieferten totalstetigen Darstellungen $w = f_n(e^{i\vartheta})$ und

former Abbildung, Göttinger Nachrichten 1914, S. 101—109 und Bemerkung dazu, ebenda 1922, S. 69—70. In der ersten Arbeit gibt Herr COURANT an, daß dieser Satz auf Herrn CARATHÉODORY zurückgeht.

10) Siehe L. TONELLI, Sulle differenziali dell'arco di curva, Rom. Acc. L. Rend. (5) 25₁, p. 207—213 (1916).

11) Vgl. z. B. die Abhandlung von Herrn F. RIESZ: Über Randwerte analytischer Funktionen, Mathemat. Ztschr., Bd. 18 (1923), S. 87—95, s. insbesondere S. 94, 95.

12) P. FATOU, Séries trigonométriques et séries des Taylor, Acta math., Bd. 30, pp. 345, 346.

$w = f(e^{i\vartheta})$, $0 \leq \vartheta \leq 2\pi$ der Kurven C_n bzw. C die Relation

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \int_0^{2\pi} \left| \frac{df_n(e^{i\vartheta})}{d\vartheta} - \frac{df(e^{i\vartheta})}{d\vartheta} \right| d\vartheta = 0.$$

III. Über die konforme Abbildung der Kurven mit stetiger Tangente.

7. Weitergehende Resultate erhält man unter der schärferen Voraussetzung, daß die Kurven C_n und C des Abschnittes II durchweg mit stetiger Tangente versehen sind, und daß die Kurven C_n so gegen die Grenzkurve C konvergieren, daß auch die Tangenten von C in bestimmter weiter unten näher zu definierender Weise gegen die „entsprechenden“ Tangenten von C konvergieren. Wir schicken zunächst einige Hilfsbetrachtungen voraus.

Hilfssatz 1. *Es sei $F(z) = U(z) + iV(z)$ in $|z| = |re^{i\vartheta}| < 1$ regulär, $U(0) = 0$, $|V(z)| \leq \eta$, $\eta > 0$, für $|z| < 1$. Dann gibt es eine absolute Konstante $\kappa > 1$, sodaß für jedes positive $p < \frac{1}{\kappa\eta}$*

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{p|F(re^{i\vartheta})|} d\vartheta \leq \frac{e^{\eta p}}{1 - p\eta\kappa}$$

gleichmäßig für alle r mit $0 \leq r < 1$ gilt. Dabei kann $\kappa = \frac{2e}{\log 2}$ gesetzt werden.

Der **Beweis** dieses Satzes wird sich leicht mit Hilfe des folgenden Satzes von Herrn M. RIESZ¹³⁾ über konjugierte Potentialfunktionen ergeben: Ist $F(z) = U(z) + iV(z)$ für $|z| = |re^{i\vartheta}| < 1$ regulär, ist ferner $U(0) = 0$, so ist für jedes $q > 1$

$$\int_0^{2\pi} |U(re^{i\vartheta})|^q d\vartheta \leq M_q^q \int_0^{2\pi} |V(re^{i\vartheta})|^q d\vartheta,$$

wobei M_q nur von q abhängt. Für gerade ganzzahlige q darf insbesondere $M_q = \frac{q}{\log 2}$ gesetzt werden.

Zunächst gilt für $|z| = r < 1$, $p < \frac{\log 2}{2e\eta}$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{p|F(re^{i\vartheta})|} d\vartheta &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{p|U+iV|} d\vartheta \\ &\leq \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{p|U|} e^{p|V|} d\vartheta \leq \frac{e^{p\eta}}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{p|U|} d\vartheta = \frac{e^{p\eta}}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{p^\mu}{\mu!} |U(re^{i\vartheta})|^\mu d\vartheta. \end{aligned}$$

13) M. RIESZ, Sur les fonctions conjuguées, Math. Zeitschr., Bd. 27 (1928), S. 218—244, s. insbesondere S. 220 f.

Da für festes r mit $0 \leq r < 1$ die unter dem Integralzeichen stehende Reihe gleichmäßig für alle ϑ in $\langle 0, 2\pi \rangle$ konvergiert, darf man hier gliedweise integrieren, und man erhält

$$(15) \quad \frac{e^{p\eta}}{2\pi} \int_0^{2\pi} \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{p^\mu}{\mu!} |U(re^{i\vartheta})|^\mu d\vartheta \\ = \frac{e^{p\eta}}{2\pi} \sum_{\mu=0}^{\infty} \frac{p^\mu}{\mu!} \int_0^{2\pi} |U(re^{i\vartheta})|^\mu d\vartheta.$$

Nun ist nach dem oben genannten Satz von Herrn M. RIESZ, unter λ eine gerade ganze Zahl ≥ 2 verstanden,

$$\int_0^{2\pi} |U(re^{i\vartheta})|^\lambda d\vartheta \leq \left(\frac{\lambda}{\log 2}\right)^\lambda \int_0^{2\pi} |V(re^{i\vartheta})|^\lambda d\vartheta \leq \left(\frac{\lambda \eta}{\log 2}\right)^\lambda 2\pi.$$

Ist nun ν eine beliebige ganze Zahl ≥ 1 , so ist hiernach wegen der SCHWARZschen Ungleichung

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |U(re^{i\vartheta})|^\nu d\vartheta \leq \sqrt{\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |U(re^{i\vartheta})|^{2\nu} d\vartheta} \sqrt{\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\vartheta} \\ \leq \sqrt{\left(\frac{2\nu\eta}{\log 2}\right)^{2\nu}} = \left(\frac{2}{\log 2}\right)^\nu (\nu\eta)^\nu.$$

Es gilt also für beliebiges ganzzahliges $\mu \geq 1$:

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |U(re^{i\vartheta})|^\mu d\vartheta \leq \left(\frac{2}{\log 2}\right)^\mu (\mu\eta)^\mu$$

oder, da $e^\mu > \frac{\mu^\mu}{\mu!}$ ist,

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |U(re^{i\vartheta})|^\mu d\vartheta \leq \left(\frac{2}{\log 2}\right)^\mu (e\eta)^\mu \mu!$$

Somit ist die Reihe (15)

$$\leq e^{p\eta} \sum_{\mu=0}^{\infty} \left(\frac{2}{\log 2}\right)^\mu (pe\eta)^\mu = e^{p\eta} \sum_{\mu=0}^{\infty} \left(\frac{2pe\eta}{\log 2}\right)^\mu,$$

wo die rechts stehende Reihe wegen $\frac{2ep\eta}{\log 2} < 1$ sicher konvergiert.

Daher ist, $\frac{2e}{\log 2} = x$ gesetzt, wie behauptet,

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{p|F(re^{i\vartheta})|} d\vartheta \leq \frac{e^{p\eta}}{1 - \eta p x}.$$

8. Aus diesem Satz ergibt sich sofort der folgende

Hilfssatz 2. Es sei $g(z) = u(z) + i v(z)$ in $|z| < 1$ regulär und $v(z)$ in der abgeschlossenen Kreisscheibe $|z| \leq 1$ stetig. Dann ist für jedes feste $p > 0$ das Integral

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{p|g(re^{i\vartheta})|} d\vartheta$$

gleichmäßig für alle $r < 1$ beschränkt.

Beweis: Wir dürfen offenbar ohne Beschränkung der Allgemeinheit $u(0) = 0$ voraussetzen. — Es sei $p > 0$ fest und $\eta < \frac{1}{\kappa p}$, wo κ die im Hilfssatz 1 genannte Konstante ist. $v(e^{i\vartheta})$ bezeichne die für ϑ in $\langle 0, 2\pi \rangle$ stetige Randfunktion von $v(z)$. Bekanntlich gibt es nun für ein $\eta > 0$ ein trigonometrisches Polynom

$$P(\vartheta) = \sum_{\nu=0}^n (a_\nu \cos \nu\vartheta + b_\nu \sin \nu\vartheta)$$

vom Grade n , sodaß für alle ϑ in $\langle 0, 2\pi \rangle$

$$(16) \quad |v(e^{i\vartheta}) - P(\vartheta)| \leq \eta$$

ist. $\varphi(z) = u^*(z) + i v^*(z)$ sei nun die in $|z| < 1$ reguläre eindeutig bestimmte Funktion, deren imaginärer Teil $v^*(z)$ auf $|z| = 1$ die stetigen Randwerte $P(\vartheta)$ hat und deren Realteil im Nullpunkt verschwindet. Da $P(\vartheta)$ in $0 \leq \vartheta \leq 2\pi$ stetig differenzierbar ist, so ist nach bekannten Sätzen¹⁴⁾ $u^*(z)$ und daher auch $\varphi(z)$ für

14) Man kann dies z. B. direkt so einsehen: Bekanntlich gilt für $r < 1$

$$\begin{aligned} u^*(re^{i\alpha}) &= \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} P(\vartheta) \frac{2r \sin(\vartheta - \alpha)}{1 + r^2 - 2r \cos(\vartheta - \alpha)} d\vartheta \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{\alpha-\pi}^{\alpha+\pi} P(\vartheta) \frac{2r \sin(\vartheta - \alpha)}{1 + r^2 - 2r \cos(\vartheta - \alpha)} d\vartheta. \end{aligned}$$

Da

$$\int_{\alpha-\pi}^{\alpha+\pi} \frac{2r \sin(\vartheta - \alpha)}{1 + r^2 - 2r \cos(\vartheta - \alpha)} d\vartheta = 0,$$

also auch

$$\frac{1}{2\pi} \int_{\alpha-\pi}^{\alpha+\pi} P(\alpha) \frac{2r \sin(\vartheta - \alpha)}{1 + r^2 - 2r \cos(\vartheta - \alpha)} d\vartheta = 0$$

ist, ist auch

$$\begin{aligned} u^*(re^{i\alpha}) &= \frac{1}{2\pi} \int_{\alpha-\pi}^{\alpha+\pi} (P(\vartheta) - P(\alpha)) \frac{2r \sin(\vartheta - \alpha)}{1 + r^2 - 2r \cos(\vartheta - \alpha)} d\vartheta \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{\alpha-\pi}^{\alpha+\pi} \frac{P(\vartheta) - P(\alpha)}{\vartheta - \alpha} \frac{2r(\vartheta - \alpha) \sin(\vartheta - \alpha)}{1 + r^2 - 2r \cos(\vartheta - \alpha)} d\vartheta. \end{aligned}$$

Nun ist $P(\vartheta)$ stetig differenzierbar, und daher gibt es ein positives K , so daß

$|z| < 1$ beschränkt. Es sei etwa $|\varphi(z)| \leq M$. Ferner folgt aus (16) nach dem Maximumprinzip für Potentialfunktionen, daß auch

$$|v(re^{i\vartheta}) - v^*(re^{i\vartheta})| \leq \eta$$

für $0 \leq r \leq 1$ richtig ist. Wegen dieser Relation ergibt sich nun nach dem Hilfssatz 1, angewandt auf $F(z) = g(z) - \varphi(z)$ — man beachte, daß $\Re F(0) = \Re(g(0) - \varphi(0)) = 0$ ist — gleichmäßig für alle $r < 1$

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{p|F(re^{i\vartheta})|} d\vartheta < \frac{e^{\eta p}}{1 - \eta \pi p}.$$

Daher folgt schließlich wegen $g(z) = \varphi(z) + (g(z) - \varphi(z))$ für alle $r < 1$

$$\begin{aligned} \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{p|g(re^{i\vartheta})|} d\vartheta &\leq \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} e^{p|\varphi(re^{i\vartheta})|} e^{p|g(re^{i\vartheta}) - \varphi(re^{i\vartheta})|} d\vartheta \\ &\leq \frac{1}{2\pi} e^{pM} \int_0^{2\pi} e^{p|g(re^{i\vartheta}) - \varphi(re^{i\vartheta})|} d\vartheta \leq K, \quad K \text{ von } r \text{ frei.} \end{aligned}$$

9. Endlich brauchen wir noch den folgenden

Hilfssatz 3. Die Funktionen $w = F_m(z) = U_m(z) + iV_m(z)$, $m = 1, 2, \dots$, seien in $|z| < 1$ regulär, ferner seien alle $U_m(0) = 0$ und alle $V_m(z)$ in $|z| \leq 1$ stetig. Darüber hinaus mögen die Randfunktionen $V_m(e^{i\vartheta})$ von $V_m(z)$ für $m \rightarrow \infty$ gleichmäßig gegen eine (stetige) Grenzfunktion $g(\vartheta)$ konvergieren. Ist $w = F(z)$ diejenige eindeutig bestimmte in $|z| < 1$ reguläre Funktion, deren Imaginärteil die stetigen Randwerte $g(\vartheta)$ besitzt und deren Realteil im Nullpunkt verschwindet, so gilt für jedes feste $p > 0$ gleichmäßig für alle $r < 1$

$$(17) \quad \lim_{m \rightarrow \infty} \int_0^{2\pi} |e^{F_m(re^{i\vartheta})} - e^{F(re^{i\vartheta})}|^p d\vartheta = 0.$$

für alle reellen ϑ und α , $\vartheta \neq \alpha$, (wegen der Periodizität von $P(\vartheta)$)

$$\left| \frac{P(\vartheta) - P(\alpha)}{\vartheta - \alpha} \right| \leq K$$

ist. Somit ist

$$\begin{aligned} |w^*(re^{i\alpha})| &\leq \frac{K}{2\pi} \int_{\alpha-\pi}^{\alpha+\pi} \frac{2r(\vartheta - \alpha) \sin(\vartheta - \alpha)}{1 + r^2 - 2r \cos(\vartheta - \alpha)} d\vartheta \\ &\leq \frac{K}{2\pi} \int_{\alpha-\pi}^{\alpha+\pi} \frac{2r(\vartheta - \alpha)^2 d\vartheta}{(1 - r)^2 + 4r \sin^2 \frac{\vartheta - \alpha}{2}} \\ &\leq \frac{K}{2\pi} \int_{\alpha-\pi}^{\alpha+\pi} \frac{2r(\vartheta - \alpha)^2}{4r \sin^2 \frac{\vartheta - \alpha}{2}} d\vartheta = \frac{K}{4\pi} \int_{\alpha-\pi}^{\alpha+\pi} \left(\frac{\vartheta - \alpha}{\sin \frac{\vartheta - \alpha}{2}} \right)^2 d\vartheta. \end{aligned}$$

Beweis: Es genügt, den Satz für $p \geq 1$ zu beweisen. Denn ist $p < 1$ so folgt aus der HÖLDERSCHEN Ungleichung ($z = re^{i\vartheta}$)

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} |e^{F_m(z)} - e^{F(z)}|^p d\vartheta &\leq \left(\int_0^{2\pi} |e^{F_m(z)} - e^{F(z)}|^{\frac{1}{p}} d\vartheta \right)^p \left(\int_0^{2\pi} d\vartheta \right)^q \\ &= (2\pi)^q \left(\int_0^{2\pi} |e^{F_m(z)} - e^{F(z)}| d\vartheta \right)^p, \end{aligned}$$

wobei $q + p = 1$ ist, so daß also der Fall $p < 1$ auf den Fall $p = 1$ zurückgeführt ist.

Für $p \geq 1$ ergibt er sich sofort aus den Hilfssätzen 1 und 2, wenn man die beiden folgenden einfachen Bemerkungen berücksichtigt:

1. für jedes (reelle oder komplexe) φ gilt

$$|e^\varphi - 1| = \left| \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{\varphi^\nu}{\nu!} \right| \leq \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{|\varphi|^\nu}{\nu!} = e^{|\varphi|} - 1;$$

2. für jedes $p \geq 1$, $\alpha \geq 1$ gilt

$$(\alpha - 1)^p \leq \alpha^p - 1. \quad (15)$$

Es ist nämlich für $|z| = r < 1$

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} |e^{F_m(z)} - e^{F(z)}|^p d\vartheta &= \int_0^{2\pi} |e^{pF(z)}| |e^{F_m(z) - F(z)} - 1|^p d\vartheta \\ (18) \quad &\leq \sqrt{\int_0^{2\pi} e^{2p|F(z)|} d\vartheta} \sqrt{\int_0^{2\pi} |e^{F_m(z) - F(z)} - 1|^{2p} d\vartheta}. \end{aligned}$$

Der zweite Faktor in dem zuletzt erhaltenen Ausdruck ist nach der Bemerkung 1

$$\leq \sqrt{\int_0^{2\pi} (e^{|F_m(z) - F(z)|} - 1)^{2p} d\vartheta},$$

15) Ist nämlich p ganz, so ist, $\alpha = 1 + \varepsilon$, $\varepsilon \geq 0$, gesetzt,

$$\alpha^p - 1 = (1 + \varepsilon)^p - 1 = \varepsilon^p + \binom{p}{1} \varepsilon^{p-1} + \dots + \binom{p}{p-1} \varepsilon \geq \varepsilon^p = (\alpha - 1)^p.$$

Ist aber p nicht ganz, so sei $\mu = [p]$, $p = \mu + \lambda$, $\lambda > 0$. (Offenbar ist $\mu \geq 1$.) Dann ist

$$\alpha^p - 1 - (\alpha - 1)^p = (1 + \varepsilon)^{\mu + \lambda} - 1 - \varepsilon^{\mu + \lambda} = (1 + \varepsilon)^\mu (1 + \varepsilon)^\lambda - 1 - \varepsilon^\mu \varepsilon^\lambda,$$

und weil $(1 + \varepsilon)^\lambda \geq \varepsilon^\lambda$ ist, so ist dies

$$\geq (1 + \varepsilon)^\mu \varepsilon^\lambda - 1 - \varepsilon^\mu \varepsilon^\lambda = \varepsilon^\lambda ((1 + \varepsilon)^\mu - 1 - \varepsilon^\mu),$$

und dies ist nach dem eben Bewiesenen ≥ 0 .

und dies ist zufolge der Bemerkung 2

$$\leq \sqrt{\int_0^{2\pi} (e^{2p|F_m(z) - F(z)|} - 1) d\vartheta}.$$

Nach dem Hilfssatz 2 gibt es nun eine (von p abhängige) Konstante K , so daß gleichmäßig für alle $|z| = r < 1$

$$(19) \quad \int_0^{2\pi} e^{2p|F(z)|} d\vartheta \leq K$$

gilt. Ist nun $\varepsilon > 0$ beliebig vorgegeben, so wählen wir ein $\eta > 0$ so, daß $2p\eta\kappa < 1$ ist, wo κ die im Hilfssatz 1 genannte Zahl ist, und ferner so, daß

$$(20) \quad 2\pi K \left(\frac{e^{2p\eta}}{1 - 2p\eta\kappa} - 1 \right) < \varepsilon^3$$

ist. Wir bestimmen sodann ein $M = M(\eta)$ so daß für alle $m \geq M(\eta)$ gleichmäßig für alle ϑ in $\langle 0, 2\pi \rangle$

$$|V_m(e^{i\vartheta}) - g(\vartheta)| \leq \eta$$

gilt. Dann ist auch, $\Im F(z) = V(z)$ gesetzt, für alle $|z| \leq 1$

$$|V_m(z) - V(z)| \leq \eta \text{ für } m > M(\eta),$$

und nach dem Hilfssatz 1 ist daher gleichmäßig für $r < 1$ und $m \geq M(\eta)$

$$(0 \leq) \int_0^{2\pi} (e^{2p|F_m(z) - F(z)|} - 1) d\vartheta \leq 2\pi \left(\frac{e^{2p\eta}}{1 - 2p\eta\kappa} - 1 \right)$$

und mithin wegen (18), (19) und (20),

$$\int_0^{2\pi} |e^{F_m(z)} - e^{F(z)}|^p d\vartheta \leq \sqrt{2\pi K \left(\frac{e^{2p\eta}}{1 - 2p\eta\kappa} - 1 \right)} < \varepsilon$$

gleichmäßig für alle $|z| < 1$ und alle $m \geq M(\eta)$, w. z. b. w.

10. Wir formulieren nunmehr noch den folgenden

Zusatz zum Hilfssatz 3: Ersetzt man im Hilfssatz 3 die Annahme, daß alle $U_m(0) = \Re F_m(0) = 0$ und $\Re F(0) = 0$ sind, durch die Voraussetzung, daß $U_m(0)$ mit $m \rightarrow \infty$ gegen eine feste Zahl $c \geq 0$ konvergieren und daß ferner $U(0) = \Re F(0) = c$ ist, so bleibt die Behauptung (17) gleichfalls richtig.

Denn zunächst ist dann nach Hilfssatz 3 gleichmäßig für alle

$r < 1$, $\Phi_m(z) = F_m(z) - U_m(0)$, $\Phi(z) = F(z) - U(0)$ gesetzt,

$$(21) \quad \lim_{m \rightarrow \infty} \int_0^{2\pi} |e^{\Phi_m(re^{i\vartheta})} - e^{\Phi(re^{i\vartheta})}|^p d\vartheta = 0.$$

Ferner gilt aber ($z = re^{i\vartheta}$)

$$\begin{aligned} & \int_0^{2\pi} |e^{F_m(z)} - e^{F(z)}|^p d\vartheta \\ &= \int_0^{2\pi} |e^{\Phi_m(z)} e^{U_m(0)} - e^{\Phi(z)} e^{U_m(0)} + e^{\Phi(z)} e^{U_m(0)} - e^{F(z)}|^p d\vartheta, \end{aligned}$$

und dies ist wegen $|a+b|^p \leq 2^p(|a|^p + |b|^p)$

$$\begin{aligned} & \leq 2^p \int_0^{2\pi} (|e^{U_m(0)}(e^{\Phi_m(z)} - e^{\Phi(z)})|^p + |e^{\Phi(z)} e^{U_m(0)} - e^{F(z)}|^p) d\vartheta \\ & \leq 2^p \int_0^{2\pi} e^{p|U_m(0)|} |e^{\Phi_m(z)} - e^{\Phi(z)}|^p d\vartheta \\ & \quad + 2^p \int_0^{2\pi} e^{p|F(z)|} d\vartheta |e^{-c} e^{U_m(0)} - 1|^p. \end{aligned}$$

Hier geht aber der erste Summand mit $m \rightarrow \infty$ wegen (21) gegen 0, da ja wegen $U_m(0) \rightarrow c$ die Folge $(U_m(0))$ beschränkt ist. Der zweite ist

$$= 2^p \cdot e^{-cp} |e^{U_m(0)} - e^c|^p \int_0^{2\pi} e^{p|F(z)|} d\vartheta,$$

und da das hier als Faktor auftretende Integral nach Hilfssatz 2 gleichmäßig für alle $r < 1$ beschränkt bleibt, folgt, daß dieser Ausdruck wegen $U_m(0) \rightarrow c$ gleichfalls gegen 0 konvergiert. —

11. Nunmehr ergibt sich leicht der folgende

Satz IV. Ist C eine geschlossene Jordankurve mit durchweg stetiger Tangente und bildet $w = f(z)$ den Einheitskreis $|z| < 1$ konform auf das Innere von C ab, so bleiben für jedes feste $p > 0$ die Integrale:

$$\int_0^{2\pi} |f'(re^{i\vartheta})|^p d\vartheta \quad \text{und} \quad \int_0^{2\pi} \frac{d\vartheta}{|f'(re^{i\vartheta})|^p}$$

gleichmäßig für alle $r < 1$ beschränkt.

Beweis: Da $f'(z)$ in $|z| < 1$ von 0 verschieden ist, ist jede Bestimmung von $\log f'(z) = \log |f'(z)| + i \arg f'(z)$ in $|z| < 1$ eindeutig regulär. Wir denken uns eine feste Bestimmung gewählt.

Nach einem Satze von Herrn LINDELÖF¹⁶⁾ hat wegen der Stetigkeit der Tangente von C $\arg f'(z)$ auf $|z| = 1$ durchweg stetige Randwerte, so daß $v(z) = \arg f'(z)$ nach Hinzunahme dieser Randwerte eine in $|z| \leq 1$ stetige Potentialfunktion ist. Daher ist der Hilfsatz 2 auf $F(z) = \log f'(z) = \log |f'(z)| + i \arg f'(z)$ anwendbar, und es folgt daraus, daß das Integral

$$\int_0^{2\pi} e^{p|\log f'(z)|} d\vartheta, \quad z = re^{i\vartheta},$$

für jedes feste $p > 0$ gleichmäßig für alle $r < 1$ beschränkt bleibt. Hieraus ergeben sich wegen

$$\int_0^{2\pi} |f'(z)|^p d\vartheta = \int_0^{2\pi} e^{p \log |f'(z)|} d\vartheta \leq \int_0^{2\pi} e^{p|\log f'(z)|} d\vartheta$$

und wegen

$$\int_0^{2\pi} |f'(z)|^{-p} d\vartheta = \int_0^{2\pi} e^{-p \log |f'(z)|} d\vartheta \leq \int_0^{2\pi} e^{p|\log f'(z)|} d\vartheta$$

die beiden Behauptungen des Satzes.

12. Wir kommen nun endlich zu dem oben angekündigten Konvergenzsatz.

Definition: C_n ($n = 1, 2, 3 \dots$) und C seien geschlossene Jordankurven. Gibt es dann Parameterdarstellungen

$$w = w_n(t) \quad \text{und} \quad w = w(t), \quad 0 \leq t \leq T \quad (w_n(t), w(t) \text{ stetig})$$

der Kurven C_n bzw. C so, daß $w_n(t) \Rightarrow w(t)$ mit $n \rightarrow \infty$ in $\langle 0, T \rangle$ konvergiert, so sagen wir, die Kurven C_n konvergieren „parametral“ oder auch „parametral von 0-ter Ordnung“ gegen die Kurve C . Dabei werde stets vorausgesetzt, daß $w_n(t)$ resp. $w(t)$ die Kurven C_n bzw. C in mathematisch positivem Sinne durchlaufen, wenn t von 0 nach T monoton wächst.

Sind die Kurven C_n und C mit stetiger Tangente versehen, und sind darüber hinaus $w'_n(t)$, $w'(t)$ vorhanden und stetig, ist ferner $w'(t) \neq 0$ in $\langle 0, T \rangle$, und konvergieren schließlich auch die Ableitungen $w'_n(t) \Rightarrow w'(t)$ in $\langle 0, T \rangle$ mit $n \rightarrow \infty$, so sagen wir, die Kurven C_n konvergieren „parametral von erster Ordnung“ gegen C . (Analog kann man auch die parametrale Konvergenz für höhere Ordnungen definieren.)

16) E. LINDELÖF, Sur la représentation conforme, Compte rendu du quatrième congrès des Mathématic. Scandinaves, Stockholm 1916, pp. 87—88.

Dann lautet der

Satz V. Die durchweg mit stetiger Tangente versehenen geschlossenen Jordankurven C_n mögen „parametral von erster Ordnung“ gegen die gleichfalls mit stetiger Tangente versehene geschlossene Jordankurve C konvergieren. Bilden $w = f_n(z)$ resp. $w = f(z)|z| < 1$ so auf das Innere von C_n bzw. C ab, daß $f_n(0) = f(0) = w_0$ (wo w_0 im Inneren von C und aller C_n liegt) und $f'_n(0) > 0$, $f'(0) > 0$ ist, so konvergiert für jedes feste $p > 0$ das Integral

$$\int_0^{2\pi} |f'_n(re^{i\vartheta}) - f'(re^{i\vartheta})|^p d\vartheta \rightarrow 0$$

gleichmäßig für alle r mit $0 \leq r < 1$.

13. Bevor wir zum Beweise dieses Satzes übergehen, schicken wir den folgenden einfachen Hilfssatz voraus, der eine Tatsache vorwegnimmt, die bei diesem Beweise mehrmals verwendet wird.

Hilfssatz 4. Die Funktionen $g_n(x)$ ($n = 1, 2, 3, \dots$) seien in $\langle a, b \rangle$ stetig und mögen dort mit $n \rightarrow \infty$ gleichmäßig gegen $g(x)$ konvergieren. Es sei ferner $g(x_1) \neq g(x_2)$, wenn $x_1 \neq x_2$ ist. Führt man dann die neue Variable y mittels der Gleichungen

$$x = \varphi_n(y) \text{ resp. } x = \varphi(y), \alpha \leq y \leq \beta, \alpha \leq \varphi_n(y), \varphi(y) \leq b,$$

in $g_n(x)$ bzw. $g(x)$ ein, wo $\varphi_n(y)$, $\varphi(y)$ stetige und (gleichsinnig) monotone Funktionen von y sind, und gilt ferner auch dann gleichmäßig in $\langle \alpha, \beta \rangle$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} g_n(\varphi_n(y)) = g(\varphi(y)),$$

so ist gleichmäßig in $\langle \alpha, \beta \rangle$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \varphi_n(y) = \varphi(y).^{17)}$$

Beweis: Wäre die Behauptung falsch, so gäbe es ein $\varepsilon_0 > 0$ und eine Folge von y_ν aus $\langle \alpha, \beta \rangle$ und zugehörigen Indices n_ν ($\nu = 1, 2, \dots$), sodaß

$$(22) \quad |\varphi_{n_\nu}(y_\nu) - \varphi(y_\nu)| \geq \varepsilon_0$$

für alle diese ν wäre. Nun ist aber

$$(23) \quad \begin{aligned} & |g_{n_\nu}(\varphi_{n_\nu}(y_\nu)) - g(\varphi(y_\nu))| \\ &= |g_{n_\nu}(\varphi_{n_\nu}(y_\nu)) - g(\varphi_{n_\nu}(y_\nu)) + g(\varphi_{n_\nu}(y_\nu)) - g(\varphi(y_\nu))| \\ &\geq |g(\varphi_{n_\nu}(y_\nu)) - g(\varphi(y_\nu))| - |g_{n_\nu}(\varphi_{n_\nu}(y_\nu)) - g(\varphi_{n_\nu}(y_\nu))|. \end{aligned}$$

17) Insbesondere dürfen die Funktionen $\varphi_n(y)$, $\varphi(y)$ auch Konstanten sein, etwa $\varphi_n(y) \equiv a_n$, $\varphi(y) \equiv a$. Es folgt dann aus dem Hilfssatz, daß $\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = a$ ist.

Wegen der Stetigkeit von $g(x)$ und der Bedingung $g(x_1) \neq g(x_2)$ für $x_1 \neq x_2$ folgt aus (22), daß es ein $\delta_0 > 0$ gibt, sodaß auch

$$|g(\varphi_{n_\nu}(y_\nu)) - g(\varphi(y_\nu))| \geq \delta_0$$

ist. Andererseits gilt wegen der gleichmäßigen Konvergenz von $g_n(x) \rightarrow g(x)$

$$|g_{n_\nu}(\varphi_{n_\nu}(y_\nu)) - g(\varphi_{n_\nu}(y_\nu))| \leq \frac{\delta_0}{2}$$

für alle $\nu \geq N(\delta_0)$. Daher folgt aus (22) und (23) für diese ν

$$|g_{n_\nu}(\varphi_{n_\nu}(y_\nu)) - g(\varphi(y_\nu))| \geq \frac{\delta_0}{2}$$

— im Widerspruch mit der Voraussetzung, daß $g_n(\varphi_n(y)) \Rightarrow g(\varphi(y))$ konvergiert. — Hiermit ist der Hilfssatz 4 bewiesen.

14. **Der Beweis des Satzes V** ergibt sich nun leicht folgendermaßen:

a) Zunächst folgt aus den Voraussetzungen des Satzes offenbar, daß die drei am Anfang von Nr. 6 aufgestellten Bedingungen erfüllt sind, sodaß der Satz II und daher auch der Satz III anwendbar ist. Hieraus folgt, daß die Funktionen $f_n(z) \Rightarrow f(z)$ in $|z| \leq 1$ mit $n \rightarrow \infty$ konvergieren. Insbesondere ergibt sich daraus, daß auch $\lim_{n \rightarrow \infty} f'_n(0) = f'(0)$ ist.

b) Wir vergleichen nun die beiden Parameterdarstellungen $w_n(t)$ und $w(t)$ von C_n bzw. C mit $w = f_n(e^{i\vartheta})$ und $w = f(e^{i\vartheta})$. Wir bemerken zunächst, daß man ohne Beschränkung der Allgemeinheit $w_n(0) = f_n(1)$, $w(0) = f(1)$ annehmen darf. Dies ergibt sich so: Da die C_n und C geschlossene Kurven sind, kann $w_n(t \pm \nu T) = w_n(t)$, $w(t \pm \nu T) = w(t)$, $\nu > 0$, ganz gesetzt werden. Es sei $f(1) = w(a)$, $0 \leq a < T$, $f_n(1) = w_n(a_n)$ mit $-\frac{T}{2} + a \leq a_n < a + \frac{T}{2}$. Dann haben wir zu zeigen, daß

$$(24) \quad w_n(t + a_n) \Rightarrow w(t + a), \quad w'_n(t + a_n) \Rightarrow w'_n(t + a)$$

für $0 \leq t \leq T$ mit $n \rightarrow \infty$ konvergieren. Da nun nach a)

$$\lim_{n \rightarrow \infty} w_n(a_n) = \lim_{n \rightarrow \infty} f_n(1) = f(1) = w(a)$$

ist, so folgt durch event. zweimalige Anwendung des Hilfssatzes 4¹⁸⁾,

18) Es seien a_{n_ν} die a_n mit $-\frac{T}{2} + a \leq a_{n_\nu} < a$, $a_{n'_\nu}$ diejenigen mit $a \leq a_{n'_\nu} < a + \frac{T}{2}$ ($\nu = 1, 2, \dots$). Dann wenden wir den Hilfssatz 4 einmal auf

daß $\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = a$ ist. Hieraus ergibt sich dann aber wegen

$$|w_n(a_n + t) - w(a + t)| \leq |w_n(a_n + t) - w(a_n + t)| + |w(a_n + t) - w(a + t)|$$

sowie wegen der gleichmäßigen Konvergenz von $w_n(t) \Rightarrow w(t)$ und der gleichmäßigen Stetigkeit von $w(t)$ die erste der Behauptungen (24). Die zweite ergibt sich ganz analog.

Die Parameter ϑ und t sind nun offenbar monoton wachsende und stetige Funktionen voneinander. (Man beachte, daß auch $f_n(e^{i\vartheta})$ und $f(e^{i\vartheta})$ C_n bzw. C im mathematisch positiven Sinne durchlaufen, wenn ϑ das Intervall $0 \dots 2\pi$ monoton wachsend durchläuft.) $t = \tau_n(\vartheta)$ resp. $t = \tau(\vartheta)$ mögen t als Funktionen von ϑ bei den Kurven C_n bzw. C ausdrücken; es ist also $w_n(\tau_n(\vartheta)) = f_n(e^{i\vartheta})$, $w(\tau(\vartheta)) = f(e^{i\vartheta})$. Dann folgt durch zweimalige Anwendung des Hilfssatzes 4 (für $g_n(t) = w_n(t)$, $g(t) = w(t)$, $\varphi_n(\vartheta) = \tau_n(\vartheta)$, $\varphi(\vartheta) = \tau(\vartheta)$, einmal für $\alpha = 0 \leq \vartheta \leq \pi = \beta$, $a = 0 \leq t \leq T - \varepsilon = b$, wo $\varepsilon > 0$ so gewählt ist, daß für $0 \leq \vartheta \leq \pi$ $0 \leq \tau_n(\vartheta)$, $\tau(\vartheta) \leq T - \varepsilon$ ist, was erreicht werden kann¹⁹⁾, und sodann für $\alpha = \pi \leq \vartheta \leq 2\pi = \beta$, $a = \varepsilon_1 \leq t \leq T = b$, wo ε_1 so bestimmt ist, daß $0 < \varepsilon_1 \leq \tau_n(\vartheta)$, $\tau(\vartheta) \leq T$ für $\pi \leq \vartheta \leq 2\pi$ gilt), daß *gleichmäßig für alle ϑ in $\langle 0, 2\pi \rangle$*

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \tau_n(\vartheta) = \tau(\vartheta)$$

ist.

c) Es bezeichne nun $\Theta_n^*(t)$ resp. $\Theta^*(t)$ den Winkel, den die im Umlaufsinne der Kurve gerichtete Tangente von C_n bzw. C im Punkte $w_n(t)$ bzw. $w(t)$ mit der positiven reellen Achse bildet. Dabei sollen $0 \leq \Theta_n^*(0)$, $\Theta^*(0) < 2\pi$ gewählt werden, und $\Theta_n^*(t)$ resp. $\Theta^*(t)$ mögen für alle andern Werte von t durch stetige Fortsetzung aus diesen definiert werden. Ferner dürfen wir annehmen,

$g_v(t) = w_{n_v}(t)$, $g(t) = w(t)$, $-\frac{T}{2} + a \leq t \leq a$, $\varphi_v(y) \equiv a_{n_v}$, $\varphi(y) \equiv a$ und dann auf $g_v(t) = w_{n_v'}(t)$, $g(t) = w(t)$, $a \leq t \leq a + \frac{T}{2}$, $\varphi_v(y) \equiv a_{n_v'}$, $\varphi(y) \equiv a$ an (vorausgesetzt, daß es unendlich viele a_{n_v} bzw. $a_{n_v'}$ gibt).

19) Daß es ein solches ε gibt, folgt so: Ist $\tau_n(\pi) = A_n$, $\tau(\pi) = A$, $0 < A < T$ (also $0 \leq \tau_n(\vartheta) \leq A_n$ für $0 \leq \vartheta \leq \pi$), so folgt — ähnlich wie oben die Behauptung $\lim_{n \rightarrow \infty} a_n = a$ — $\lim_{n \rightarrow \infty} A_n = A$ und daher bei vorgegebenem passenden $\delta > 0$ $0 \leq \tau_n(\vartheta) \leq A_n \leq A + \delta \leq T - \delta$ für alle $n \geq N_1(\delta)$, $0 \leq \vartheta \leq \pi$. Für die endlich vielen $n < N_1$ gibt es offenbar ein δ_1 , sodaß $0 \leq \tau_n(\vartheta) \leq T - \delta_1$ für $0 \leq \vartheta \leq \pi$ gilt. Man hat nun nur $\varepsilon = \text{Min}(\delta, \delta_1)$ zu wählen. — Ähnlich folgt die weiter im Text über die Zahl ε_1 ausgesprochene Behauptung.

daß $\Theta^*(0) > 0$ ist (was durch passende Wahl des Koordinatensystems stets zu erreichen ist). Wir setzen $w_n(t) = x_n(t) + i y_n(t)$, $w(t) = x(t) + i y(t)$. Da nach Voraussetzung

$$|w'(t)| = \sqrt{x'(t)^2 + y'(t)^2} > c > 0$$

ist, dürfen wir ohne Beschränkung der Allgemeinheit annehmen, daß für alle $C_n \sqrt{x'_n(t)^2 + y'_n(t)^2} = |w'_n(t)| \geq c_1 > 0$ ist. Dann folgt aus $w'_n(t) \Rightarrow w'(t)$ für $(0 \leq t \leq T)$

$$(25) \quad \cos \Theta_n^*(t) = \frac{x'_n}{\sqrt{x_n'^2 + y_n'^2}} \Rightarrow \cos \Theta^*(t) = \frac{x'}{\sqrt{x'^2 + y'^2}}$$

und

$$(26) \quad \sin \Theta_n^*(t) = \frac{y'_n}{\sqrt{x_n'^2 + y_n'^2}} \Rightarrow \sin \Theta^*(t) = \frac{y'}{\sqrt{x'^2 + y'^2}},$$

und hieraus ergibt sich weiter leicht, daß $\Theta_n^*(t) \Rightarrow \Theta^*(t)$ konvergiert²⁰⁾.

20) Denn ist ε mit $0 < 2\varepsilon < 1$ beliebig vorgegeben, so folgt aus (25) und (26)

$$\begin{aligned} |e^{i\Theta_n^*(t)} - e^{i\Theta^*(t)}| &= |e^{i\Theta^*(t)}| |e^{i(\Theta_n^*(t) - \Theta^*(t))} - 1| \\ &= 2 \left| \sin \frac{\Theta_n^* - \Theta^*}{2} \right| < \varepsilon < \frac{1}{2} \end{aligned}$$

für $n \geq N_0(\varepsilon)$ gleichmäßig für alle t in $\langle 0, T \rangle$. Insbesondere gilt dann auch

$$2 \left| \sin \frac{\Theta_n^*(0) - \Theta^*(0)}{2} \right| < \varepsilon < \frac{1}{2} \quad \text{für } n \geq N_0(\varepsilon).$$

Da die Differenz $\Theta_n^*(0) - \Theta^*(0)$ absolut $< 2\pi$ ist, so folgt hieraus, daß sie für $n \rightarrow \infty$ nur die Häufungsstellen $0, \pm 2\pi$ haben kann. Da nun weiter $\Theta^*(0) > 0$ vorausgesetzt wurde, kann $\pm 2\pi$ keine Häufungsstelle sein, da sonst notwendig für hinreichend große n $\Theta_n^*(0) > 2\pi$ bzw. $\Theta_n^*(0) < 0$ wäre, was beides ausgeschlossen ist. Daher existiert $\lim_{n \rightarrow \infty} (\Theta_n^*(0) - \Theta^*(0))$ und ist $= 0$. Da nun die

Werte von $\Theta_n^*(t)$, $\Theta^*(t)$ aus $\Theta_n^*(0)$ bzw. $\Theta^*(0)$ durch stetige Fortsetzung hervorgehen, so folgt aus

$$\left| \sin \frac{\Theta_n^*(t) - \Theta^*(t)}{2} \right| < \frac{1}{4}$$

auch

$$|\Theta_n^*(t) - \Theta^*(t)| < \frac{\pi}{2}$$

und daher auch

$$\begin{aligned} |\Theta_n^*(t) - \Theta^*(t)| &\leq \frac{\pi}{2} |\sin(\Theta_n^* - \Theta^*)| = 2 \frac{\pi}{2} \left| \sin \frac{\Theta_n^* - \Theta^*}{2} \cos \frac{\Theta_n^* - \Theta^*}{2} \right| \\ &\leq \pi \left| \sin \frac{\Theta_n^*(t) - \Theta^*(t)}{2} \right| \leq \pi \cdot \frac{1}{2} \varepsilon \quad \text{für } n \geq N_0(\varepsilon), \end{aligned}$$

womit die obige Behauptung des Textes bewiesen ist.

Wir setzen $\Theta_n(\vartheta) = \Theta_n^*(\tau_n(\vartheta))$, $\Theta(\vartheta) = \Theta_n^*(\tau_n(\vartheta))$. Dann folgt weiter, daß *gleichmäßig für alle ϑ in $\langle 0, 2\pi \rangle$* $\Theta_n(\vartheta) \rightarrow \Theta(\vartheta)$ konvergiert. In der Tat ist

$$\begin{aligned} |\Theta_n(\vartheta) - \Theta(\vartheta)| &= |\Theta_n^*(\tau_n(\vartheta)) - \Theta^*(\tau_n(\vartheta)) + \Theta^*(\tau_n(\vartheta)) - \Theta^*(\tau(\vartheta))| \\ &\leq |\Theta_n^*(\tau_n(\vartheta)) - \Theta^*(\tau_n(\vartheta))| + |\Theta^*(\tau_n(\vartheta)) - \Theta^*(\tau(\vartheta))|. \end{aligned}$$

Wegen der gleichmäßigen Konvergenz von $\Theta_n^*(t) \rightarrow \Theta^*(t)$ konvergiert nun der erste Term in dem letzten Ausdruck gleichmäßig in $\langle 0, 2\pi \rangle$ mit $n \rightarrow \infty$ gegen 0; nach dem in b) Bewiesenen ist ferner gleichmäßig für alle ϑ in $\langle 0, 2\pi \rangle$ $\lim_{n \rightarrow \infty} \tau_n(\vartheta) = \tau(\vartheta)$, und

daher konvergiert wegen der Stetigkeit von $\Theta^*(t)$ auch der zweite Term in diesem Ausdruck gegen 0.

d) Jede Bestimmung der in $|z| < 1$ regulären Funktion $\log f'_n(z) = \log |f'_n(z)| + i \operatorname{arc} f'_n(z)$ und $\log f'(z) = \log |f'(z)| + i \operatorname{arc} f'(z)$ ist dort auch eindeutig. Nach dem bereits oben benutzten Satze von LINDELÖF²¹⁾ ist wegen der Stetigkeit der Tangente von C für jedes ϑ_0 , $0 \leq \vartheta_0 < 2\pi$

$$\lim_{\vartheta \rightarrow \vartheta_0} \operatorname{arc} \frac{f(e^{i\vartheta}) - f(e^{i\vartheta_0})}{e^{i\vartheta} - e^{i\vartheta_0}} \text{ vorhanden und } = \lim_{r \uparrow 1} \operatorname{arc} f'(re^{i\vartheta}) = A_r(e^{i\vartheta})$$

(bei geeigneter Normierung des arcus mod 2π), und $A_r(e^{i\vartheta})$ ist eine stetige Funktion von ϑ . Daher gilt (bei geeigneter Normierung der arcus mod 2π)

$$\begin{aligned} \Theta(\vartheta) = \lim_{\vartheta_1 \downarrow \vartheta} \operatorname{arc} (f(e^{i\vartheta_1}) - f(e^{i\vartheta})) &= \lim_{\vartheta_1 \downarrow \vartheta} \operatorname{arc} \frac{f(e^{i\vartheta_1}) - f(e^{i\vartheta})}{e^{i\vartheta_1} - e^{i\vartheta}} \\ &+ \lim_{\vartheta_1 \downarrow \vartheta} \operatorname{arc} (e^{i\vartheta_1} - e^{i\vartheta}), \end{aligned}$$

$$(27) \quad \Theta(\vartheta) = A_r(e^{i\vartheta}) + \vartheta + \frac{\pi}{2} \quad (0 \leq \vartheta < 2\pi), \quad \Theta(2\pi) = \Theta(0) + 2\pi.$$

Analog gilt auch für jede der Kurven C_n (bei geeigneter Normierung der arcus mod 2π)

$$(28) \quad \Theta_n(\vartheta) = A_{f_n}(e^{i\vartheta}) + \frac{\vartheta}{2} + \frac{\pi}{2} \quad (0 \leq \vartheta < 2\pi), \quad \Theta_n(2\pi) = \Theta_n(0) + 2\pi.$$

Wir denken uns nun $\operatorname{arc} f'_n(z)$ und $\operatorname{arc} f'(z)$ durch ihre stetigen Randwerte $A_{f_n}(e^{i\vartheta})$ bzw. $A_r(e^{i\vartheta})$ zu in $|z| \leq 1$ stetigen Potentialfunktionen $v_n(z)$ und $v(z)$ ergänzt und dabei so normiert, daß die Relationen (28) bzw. (27) gelten. Dadurch ist auch $\log f'_n(z)$ und $\log f'(z)$ in $|z| < 1$ eindeutig festgelegt.

Nun folgt nach dem unter c) Bewiesenen wegen der Rela-

21) Vgl. die Fußnote 16.

tionen (27) und (28), daß gleichmäßig für alle ϑ in $\langle 0, 2\pi \rangle$

$$\lim_{n \rightarrow \infty} A_{f_n}(e^{i\vartheta}) = A_f(e^{i\vartheta})$$

ist. Ferner konvergieren mit $n \rightarrow \infty$, wie unter a) erwähnt, $\log |f'_n(0)| \rightarrow \log |f'(0)|$ (man beachte, daß $f'_n(0), f'(0) > 0$ ist). Daher ist das Korollar zum Hilfssatz 3 auf die Funktionen

$$F_n(z) = \log f'_n(z) = \log |f'_n(z)| + \arg f'_n(z), \quad F(z) = \log f'(z)$$

anwendbar, und hieraus folgt unmittelbar die Behauptung des Satzes.

Elemente und Minerale pegmatitischer Gesteine.

Von

V. M. Goldschmidt, Göttingen.

Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1930.

Unter pegmatitischen Gesteinen verstehen wir grobkörnige Gesteine magmatischen Ursprungs, die als Adern, Gänge, stockförmige Massen, Linsen oder Aussonderungen, meistens in deutlichem genetischen Zusammenhang mit größeren Eruptivgesteinsmassen vorkommen. Die klassischen Untersuchungen BRÖGGERS an den Pegmatitgängen südnorwegischer Granite, Syenite und Nephelinsyenite haben die genetischen Beziehungen zwischen normalen Tiefengesteinsmassen und den pegmatitischen Gängen weitgehend geklärt, es handelt sich um die Krystallisationsprodukte magmatischer Mutterlaugen. In diesen Mutterlaugen sind nicht nur die erst bei tiefer Temperatur erstarrenden, oft auch flüchtigen Gemengteile der Magmen angereichert, wie etwa Wasserdampf, Verbindungen des Fluors und des Bors, sondern auch eine große Anzahl sonst seltener Elemente, wie die seltenen Erdmetalle, das Zirkonium und Hafnium, Niob, Tantal, Uran, Lithium und Beryllium, insgesamt eine Vergesellschaftung von Elementen, die sich dadurch auszeichnet, daß deren Atome, beziehungsweise Ionen nicht oder nur in geringem Ausmaße in die gewöhnlichen Krystallarten magmatischer Minerale aufgenommen werden.

Es handelt sich demnach einerseits um Elemente, deren Ionen einen relativ großen Raumbedarf aufweisen, wie etwa die Lanthaniden der Cer-Familie, oder aber um Elemente mit besonders kleinen Ionen, wie etwa das Beryllium.

In magmatischen Restlaugen werden solche Elemente in sehr vielen Fällen so stark angereichert, daß sie in den Erstarrungsprodukten selbständige Mineralarten bilden können; die Konzentration der seltenen Elemente steigt so stark an, daß die Sättigungsgrenze für die betreffenden Krystallarten erreicht wird.

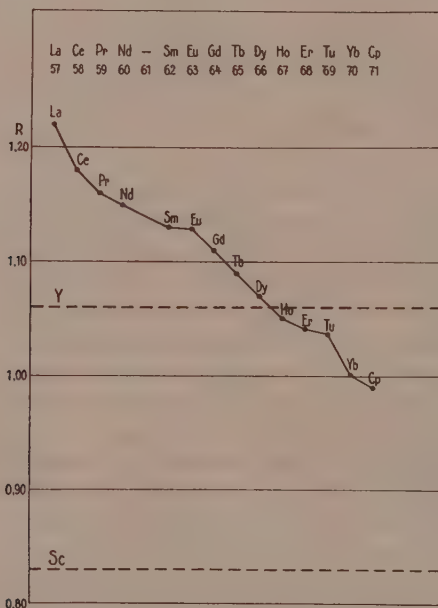
Wir finden deshalb in den pegmatitischen Gesteinen eine sonst unbekannte Mannigfaltigkeit von Mineralen, die seltene Elemente als wesentliche Bestandteile enthalten, wie etwa Minerale des Berylliums, der seltenen Erden, des Urans oder der Metallsäuren Niob und Tantal.

Nicht nur die Tatsache, daß Elemente mit ungangbaren Ionen- Dimensionen, seien diese nun ungewöhnlich klein (Beryllium) oder ungewöhnlich groß (Lanthan) in Mineralen der Pegmatitgänge besonders reichlich angetroffen werden, spricht für die Richtigkeit unserer Ansicht, daß die Größen der Ionen für den Anreicherungs- vorgang in magmatischen Mutterlaugen maßgebend sind, sondern ebenso beweiskräftig ist auch die Art der Association der Elemente in den einzelnen Mineralen der Pegmatitgänge. Wir finden die Elemente vergesellschaftet nach Maßgabe der Ionen- Dimen- sionen.

Wohl die schönsten Beispiele für diese Gesetzmäßigkeit liefern die Minerale, welche Elemente der seltenen Erden enthalten. Wir finden niemals ein Mineral, welches nur je ein Element der dreiwertigen seltenen Erdmetalle enthält, etwa nur das Neodym oder nur das Yttrium, sondern wir finden in jedem Minerale, welches überhaupt seltene Erden enthält, einen ganzen Erden-„Bestand“, und diese Bestände sind, wie ich ebenfalls zeigen konnte, nach Maßgabe der Ionen-Radien vergesellschaftet. Es gehört hierher die Erfahrungstatsache, daß die Elemente der Reihe Lanthan, Cerium, Praseodym, Neodym, Samarium, stets mit einander vergesellschaftet, als die Gruppe der „Cerit-Erden“ in Mineralen auftreten, oder daß wir das Yttrium, trotz seines viel niedrigeren Atomgewichtes, stets vergesellschaftet mit den Elementen der Reihe Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Cassiopeium antreffen, ein Umstand, welcher dazu geführt hat, jenen Elementen den Namen Ytter-Erden beizulegen. Es mag auch daran erinnert werden, daß jene Minerale, in welchen das Element Scandium in erheblichem Maße angereichert ist, gleichzeitig auch eine starke Anreicherung jener Lanthaniden aufweisen, denen die relativ kleinsten Ionenradien zukommen, nämlich Ytterbium und Cassiopeium. Die beifolgende Figur mag über die Beziehungen der Ionenradien einen Überblick geben, welche für die Associationsgesetze der seltenen Erden in Mineralen maßgeblich sind.

Die Anreicherung und Vergesellschaftungsweise der seltenen Erdmetalle liefert uns schöne Beispiele für die maßgebliche Bedeutung der Ionen- Dimensionen für die Verteilungsweise der Ele-

mente. Ein ebenso überzeugendes Beispiel liefert uns das Element Gallium. Im Gegensatz zu andern, an sich seltenen, dreiwertigen Elementen findet es sich niemals als wesentlicher Bestandteil in Mineralen pegmatitischer Gesteine: der Radius des dreiwertigen Galliums ist so ähnlich dem Radius des Aluminiums, daß die Vorgänge der fraktionierten Krystallisation magmatischer Krystallarten keine Abtrennung des Galliums vom Aluminium erzielen können, das Gallium ist in den gewöhnlichen Mineralen des Aluminiums „getarnt“.



Die Ionenradien des Scandiums, des Yttriums und der Lanthaniden.

Die Tatsache der Anreicherung vieler seltener Elemente in den Mutterlauge magmatischer Gesteine erscheint somit grundsätzlich erklärt durch die Auswirkung der Größenverhältnisse der beteiligten Atom-Arten, beziehungsweise Ionen-Arten.

Wir wollen nun unsere Fragestellung erweitern, indem wir vergleichen, ob in den Pegmatitgängen verschiedenartiger Magmen, beispielsweise in granitischen und nephelinsyenitischen Pegmatitgängen die gleichen seltenen Elemente angereichert werden. BRÖGGER erkannte bereits vor etwa 40 Jahren, daß zwischen granitischen und in nephelinsyenitischen Pegmatiten deutliche Unterschiede in bezug auf das Vorkommen seltener Elemente erkennbar

sind, eine Erkenntnis, welche durch spätere Beobachtungen vielfach bestätigt und ergänzt worden ist, es sei zum Beispiel an die schönen Untersuchungen von T. BARTH über die Pegmatitgänge der Insel Seiland in Nordnorwegen erinnert. So finden wir in den Pegmatiten granitischer Gesteine das Uran besonders stark angereichert, ebenso die Elemente Niob und Tantal, unter den dreiwertigen Elementen das Scandium, das Yttrium und die Lanthaniden der Gadolinium-Cassiopeium-Reihe (Yttererden), in den Pegmatiten der Nephelinsyenite das Zirkonium, oft auch das Thorium, unter den Lanthaniden die Elemente der Reihe Lanthan-Samarium, also die Cerit-Erden. Auch geringere Unterschiede des chemischen Verhaltens kommen in den Anreicherungsvorgängen seltener Elemente zum Ausdruck. So ist in den Mineralen der granitischen Pegmatitgänge das Hafnium im Verhältnis zum Zirkonium deutlich stärker angereichert als es dem Mengenverhältnis in nephelinsyenitischen Zirkonium-Mineralen entsprechen würde.

Unter den Lanthaniden sind somit in Nephelinsyenit-Magmen die relativ stark basischen Elemente, wie das Lanthan, angereichert, in den granitischen Magmen die schwachen Basen, wie Yttrium und die Ytter-Reihe der Lanthaniden.

Folgende Zusammenstellung mag, nach Maßgabe unserer heutigen Kenntnis, die Unterschiede und Ähnlichkeiten der Vergesellschaftung seltener Elemente in Granitpegmatiten und Nephelinsyenitpegmatiten darstellen, wobei Elemente, die für die betreffende Association besonders kennzeichnend sind, durch Unterstreichen hervorgehoben sind, während solche, welche im allgemeinen schwächer vertreten sind, in Klammern gesetzt werden.

Elemente der Pegmatite.

Granitpegmatit	Nephelinsyenitpegmatit
Li	(Li)
Be	Be
B	B
Sc, <u>Y</u> , Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Cp	<u>La</u> , Ce, Pr, Nd, Sm, Eu
La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu	<u>Y</u> , Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Cp
Ti, Zr, <u>Hf</u> , Th	<u>Ti</u> , Zr, <u>Hf</u> , <u>Th</u>
Nb, Ta, P	Nb (Ta), P.
Mo (W), U	(Mo), (U).
F (Cl)	Cl, F.
(CO ₃)	CO ₃ .

Durch chemische Unterschiede der Magmen müssen auch solche

Unterschiede im Oxydationsgrade pegmatitischer Minerale begründet sein, wie sie in der Tatsache zutage treten, daß wir in den Mineralen der Nephelinsyenitpegmatite nicht ganz selten Sauerstoff-Verbindungen des vierwertigen Ceriums antreffen, während in den Mineralen der Granitpegmatitgänge das Cerium ausschließlich in dreiwertiger Form auftritt. Hierher gehört auch das reichliche Auftreten von Verbindungen des dreiwertigen Eisens in Mineralen der Nephelinsyenitpegmatite, während in Granitpegmatiten das Eisen zum recht wesentlichen Teile in zweiwertiger Form aufzutreten pflegt.

Der Mineralbestand der Granitpegmatitgänge ist fernerhin dadurch gekennzeichnet, daß hier im allgemeinen nur solche Minerale auftreten, die neben freiem Quarze bestandfähig sind, wie etwa Minerale der Feldspat-Familie, während wir in Nephelinsyenitpegmatiten auch Minerale antreffen, die nicht vollständig an Siliciumdioxid gesättigt sind, wie etwa die Minerale der Feldspatoid-Familien.

Nach Maßgabe des Kieselsäure-Gehaltes der gesteinsbildenden Minerale in den Pegmatiten und in ihrem Muttergestein können wir die Pegmatite in bekannter Weise einteilen in Granitpegmatite, Syenitpegmatite, Nephelinsyenitpegmatite, Urtitpegmatite.

Es existiert jedoch noch ein weiterer unterscheidender Faktor zwischen den verschiedenen Pegmatit-Typen, als nur der Kieselsäure-Gehalt; es ist dies die Beziehung zwischen der Menge der Alkali-Metalle und der Menge des Aluminiums. Es ist das Mengenverhältnis zwischen der Atomzahl der Summe der Alkalimetalle und der Atomzahl des Aluminiums ein Faktor, der seit alter Zeit als maßgeblich für die Unterscheidung vieler Gesteinstypen bekannt ist; die Bedeutung dieses Mengenverhältnisses für die Mineralbildung in den pegmatitischen Gesteinen ist nicht minder groß.

Ergibt die Berechnung des Mengenverhältnisses

$$\text{Na} + \text{K} > \text{Al},$$

ist also ein Überschuß der Alkalimetalle über Aluminium vorhanden, so muß dieser Alkali-Überschuß in Alkali-Eisen-Mineralen gebunden werden, beispielsweise in solchen gesteinsbildenden Mineralen, wie Aegirin $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$. Sind hingegen die Alkali-Metalle nicht ausreichend zur Absättigung der Tonerde im Mengenverhältnisse 1:1, beträgt also

$$\text{Na} + \text{K} < \text{Al},$$

so müssen Minerale gebildet werden, welche einen Überschuß von Aluminium gegenüber Alkalimetallen enthalten.

Diese beiden Fälle sind nicht nur von Bedeutung für die Unterscheidung verschiedener Typen gewöhnlicher Eruptivgesteine, indem sie für das Auftreten von Alkalipyroxenen einerseits, rombischem Pyroxen und tonerdereichen gesteinsbildenden Mineralen andererseits die Vorbedingungen festlegen, sondern sie äußern sich auch in der Mannigfaltigkeit der Minerale, welche für pegmatitische Gesteinsvorkommen kennzeichnend sind.

Wir können die Pegmatite einteilen erstens in solche, in welchen

$$\text{Na} + \text{K} > \text{Al}$$

ist, wir wollen sie agpaitische Pegmatite nennen, nach der Bezeichnung agpaitische Gesteine, welche N. V. USSING bei der Beschreibung der südgrönländischen Alkaligesteine zuerst für solche Gesteine angewandt hat, in welchen ein Überschuß von Alkalimetallen über Tonerde auftritt,

zweitens in jene Pegmatite, in denen

$$\text{Na} + \text{K} < \text{Al},$$

wir wollen sie plumasitische Pegmatite nennen, nach der Bezeichnung Plumasit, für einen korundführenden Pegmatitgang, da das Auftreten freien Aluminiumoxydes ein sicheres Kennzeichen eines Tonerde-Überschusses über die Summe der Alkalimetalle darstellt.

Die Einteilung in agpaitische und plumasitische Pegmatite kann selbstverständlich neben einer Einteilung nach Maßgabe des Kieselsäuregehaltes angewandt werden, wie folgendes Schema an einigen einfachen Beispielen erläutern mag:

$$\text{Na} + \text{K} > \text{Al}$$

agpaitisch

Aegiringranit-Pegmatit

Aegirinsyenit-Pegmatit

Agpait-Pegmatit

$$\text{Na} + \text{K} < \text{Al}$$

plumasitisch

Muskowitgranit-Pegmatit

Plumasit

Korund -Nephelinsyenit-Pegmatit.

In sehr vielen Fällen findet man, daß die Einteilung in agpaitische und plumasitische Pegmatite weit wichtiger für die Mineralparagenesis ist, als die Einteilung nach dem Kieselsäuregehalt.

In plumasitischen Magmen finden wir solche Minerale, die durch einen Überschuß von Tonerde über die Summe der Alkalimetalle ausgezeichnet sind. In diesem Zusammenhange sei bemerkt, daß Lithium in einer geochemischen Klassifikation der Mineralvergesellschaftung nicht zu den andern Alkalimetallen hinzu-

gezählt werden darf, da es mit Aluminium und Kieselsäure keine Feldspate zu bilden vermag.

Es seien nun einige kennzeichnende Vertreter agpaitischer und plumasitischer Mineralgesellschaften der Pegmatitgänge aufgezählt.

Typische agpaitische Minerale sind Aegirin, Riebeckit, Arfvedsonit, unter den Glimmer-Mineralen ist der eisenreiche Lepidomelan zu nennen, der einen Überschuß von Kalium über Aluminium enthält, dasselbe gilt für den agpaitischen Lithiumglimmer Polyolithionit. Bor-Mineralen der agpaitischen Mineralgesellschaft sind Homilit und Nordenskjöldin, agpaitische Beryllium-Mineralen sind Melinophan und Leukophan.

Typische plumasitische Minerale sind Korund, Muskovit, ein plumasitisches Bormineral ist Turmalin, ein plumasitisches Fluormineral ist der Topas, als plumasitische Berylliumminerale seien der Beryll, sowie der Chrysoberyll genannt, plumasitische Lithiumminerale sind Amblygonit und Spodumen.

Auch anorthithaltiger Plagioklas ist ein typisch plumasitisches Mineral. Alkalifeldspate, Nephelin, Leucit dürfen hingegen weder als plumasitisch noch als agpaitisch bezeichnet werden, sie müssen in bezug auf eine solche Klassifikation als neutrale Minerale definiert werden, da in diesen Mineralen die Beziehung $\text{Na} + \text{K} = \text{Al}$ gilt. Ebenso müssen beispielsweise Quarz und Zirkon in bezug auf unsere Einteilung als neutral bezeichnet werden.

Zu vielen Gruppen agpaitischer Minerale von seltenen Elementen läßt sich eine entsprechende Gruppe plumasitischer Minerale anführen, welche dieselben seltenen Elemente enthalten. Dem plumasitischen Orthit entspricht zum Beispiel in den agpaitischen Pegmatiten der Mosandrit oder der Steenstrupin. Den plumasitischen Niob-Mineralen, wie Euxenit oder Columbit, entsprechen in den agpaitischen Pegmatiten etwa Epistolith oder Woehlerit.

In der folgenden Tabelle sind einige kennzeichnende Minerale agpaitischer und plumasitischer Pegmatite angeführt.

Minerale agpaitischer Pegmatite

Aegirin
Riebeckit
Arfvedsonit

Minerale plumasitischer Pegmatite

Dumortierit
Cordierit
Korund
Topas

Minerale agpaitischer Pegmatite

Minerale plumasitischer Pegmatite

Katapleit

Eudialyt

Eukolit

Elpidit

Leukophan

Melinophan

Epididymit

Eudidymit

Homilit

Cappelenit

Mosandrit

Steenstrupin

Lepidomelan

Astrophyllit.

Beryll

Chrysoberyll

Turmalin

Orthit

Muskovit

Die Einteilung in die zwei Familien der agpaitischen und plumasitischen Pegmatite nach dem Verhältnis Alkalimetalle: Aluminium soll nicht etwa zum Ausdruck bringen, daß die agpaitischen Pegmatite stets arm an Aluminium seien; sie bedeutet nur, daß der Gehalt an Alkalimetallen, nach Atomverhältnissen gerechnet, höher ist als der Gehalt an Aluminium. Natürlich können in agpaitischen Pegmatiten häufig auch sehr aluminiumreiche Minerale vorkommen, wie zum Beispiel Nephelin mit über 30% Aluminiumoxyd. Durch hydrothermale Zersetzung können sogar freie Tonerdehydrate, wie Hydrargillit oder Diaspor gebildet werden; wir finden aber solche Minerale, die mehr Aluminium enthalten, als dem atomaren Betrag der Alkalimetalle entspricht, niemals als primäre Gemengteile von agpaitischen Gesteinen.

A. FERSMANN hat kürzlich auf eine andere Eigentümlichkeit vieler agpaitischer Pegmatite aufmerksam gemacht, daß sie nämlich sehr reich an dunkeln Mineralen, wie Aegirin oder Arfvedsonit sind, im Gegensatz zu solchen Pegmatiten, die reich an Feldspat oder Nephelin sind. Es ist dies eine Folge der niederen Schmelztemperatur der Eisen-Natron-Minerale, wodurch solche Minerale in den Mutterlaugen agpaitischer Magmen besonders stark angereichert werden. Die hauptsächliche und kennzeichnende Eigentümlichkeit der agpaitischen Pegmatite ist indessen nicht der hohe Gehalt an dunkeln Mineralen, sondern das kennzeichnende Mengenverhältnis zwischen Alkalimetallen und Tonerde, das dem gesamten Mineralbestande sein besonderes Gepräge gibt.

Es ist bemerkenswert, daß man in plumasitischen Nephelin-

syenitpegmatiten ähnliche Vergesellschaftungen seltener Minerale antrifft, wie in plumasitischen Granitpegmatitgängen. Es sei hier an die Pegmatite des Coimbatore District in Indien erinnert, mit den typisch plumasitischen Mineralen Korund, Muskovit und Chrysoberyll, oder die Pegmatite der Korund-führenden Nephelinsyenitpegmatite von Ontario in Canada, wo wir mit Nephelin und Feldspaten die typisch plumasitischen Minerale Muskovit, Chrysoberyll, Korund und stellenweise sogar Turmalin, das plumasitische Bormineral, antreffen.

Als berühmte Vorkommen plumasitischer Granitpegmatite seien die präkambrischen Granitpegmatite des südlichen Norwegens genannt, oder die Spodumen-führenden Granitpegmatite der Black Hills in S. Dacota.

Als berühmte Gebiete agpaïtischer Pegmatitgänge seien die klassischen Vorkommen des Oslogebietes in Norwegen, erforscht durch BRÜGGER, die durch USSING beschriebenen Pegmatite von Südgrönland und die in neuester Zeit durch FERSMANN berühmt gewordenen Mineralvorkommen der Kola-Halbinsel erwähnt.

Wir erkennen heute, wie die erstaunliche Mannigfaltigkeit der chemischen Elemente, die in den Pegmatitgesteinen und ihren Mineralen konzentriert sind, eine notwendige Folge der Atom-Eigenschaften dieser Elemente sind, wir können in der speziellen Vergesellschaftung dieser Elemente in den einzelnen Mineralen wieder in allen Einzelheiten die Auswirkung der Atom-Eigenschaften erkennen, und endlich können wir wichtige Unterschiede des Mineralbestandes der einzelnen Pegmatitgesteine als Auswirkungen des Mengenverhältnisses zwischen Alkalimetallen und Tonerde verstehen.

Über Einseitigkeiten in der germanotypen Tektonik Nordspaniens und Deutschlands.

Von

Hans Stille.

(Mit 4 Textabbildungen)

Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juli 1930.

Inhalt.

1. Einseitigkeiten in der germanotypen Gebirgsbildung Keltiberiens (Nordostspanien)	S. 379
2. Allgemeines über Einseitigkeiten im deutschen Saxonikum	" 382
3. Saxonische Südfaltung in der nördlichen Peripherie der Rheinischen Masse	" 384
4. Saxonische Einseitigkeiten im Bereich des Subherzynischen Beckens	" 387
a) Saxonische Südfaltung in der nördlichen Peripherie des Harzes	" 387
b) Das Gegeneinander von Ostfaliden und Harzschwelle	" 392
c) Einseitigkeiten im Norden des Subherzynischen Beckens?	" 392
5. Das Zwischengebiet zwischen Rheinischer Masse und Harz	" 393
6. Die Umkränzung der Rheinischen Masse und des Harzes durch die westfalidischen und ostfalidischen Falten als Anklang an alpinotype Erscheinungen	" 394
7. Gegenalpidische Vergenzen in Saxonien?	" 396

1. Einseitigkeiten in der germanotypen Gebirgsbildung Keltiberiens (Nordostspanien).

Die Untersuchungen, die vom Göttinger Geologischen Institut aus im Bereiche der Keltiberischen Ketten des nordöstlichen Spaniens seit einer Reihe von Jahren vorgenommen werden, haben einen Gebirgsbildungstypus enthüllt, der in vielfacher Hinsicht an saxonische Formen Deutschlands erinnert und im großen und ganzen als germanotyp zu bezeichnen ist, regional aber auch einige Anklänge an die Faltungsformen des Schweizer Jura aufweist.

In erheblichem Umfange ist bei den Arbeiten in den Keltiberischen Ketten die Einseitigkeit der dortigen (saxonischen) Faltungen in Erscheinung getreten. Sie drückt sich aus in dem häufigen Auftreten von Überschiebungen oder doch wenigstens in

den steileren Stellungen des einen Sattelflügels, verglichen mit dem anderen.

Mit der Bezeichnung „Einseitigkeit“ verbindet man nun vielfach ohne weiteres eine genetische Vorstellung etwa in dem Sinne, wie ED. SUSS von einseitiger Gebirgsbildung gesprochen hat. Aber ich möchte bei den nachfolgenden Betrachtungen jede genetische Vorstellung zunächst ausschalten oder wenigstens scharf getrennt halten von dem rein Deskriptiven, und so möchte ich auch einen bisher gänzlich unbelasteten Ausdruck für die Sachlage gebrauchen, daß die Falten schief oder gar übergelegt nach einer bestimmten Richtung sind und daß nach dieser die Überschiebungen sich herausheben. So spreche ich — ausgehend von dem sprachlich bereits eingeführten Begriffe „Divergenz“ — von „Vergenzen“ in den Faltungsbildern (vergere = sich nach etwas hinneigen). Entgegengesetzte Vergenzen können zu einer „Divergenz“ oder einer „Gegenvergenz“ („Antivergenz“) zusammentreten (s. Textabb. 1b).



Abb. 1. Divergente (a) und antivergente (b) Faltungen.

Die Schiefe der Faltung wird durch die punktiert dargestellten Schnitte mit den Apikalfächen veranschaulicht, d. h. mit den Flächen, die in einer Schichtenreihe durch die Apices, die weitesten Vortreibungen, gelegt sind¹⁾.

Gewiß kommen auch in Keltiberien Fälle vor, daß Südvergenz und Nordvergenz nahe bei einander auftreten. Aber das sind Ausnahmen. Vielmehr pflegt auf weite Erstreckungen die Vergenz innerhalb der Schollen und Faltungen die gleiche zu sein. So ergab sich schon aus unseren ersten Arbeiten in Keltiberien, die vornehmlich das zunächst südlich des Ebrobeckens liegende Gebiet der Iberischen Ketten betrafen (J. TRICALINOS, H. STILLE, F. LOTZE, W. SCHRIEL, C. HAHNE und G. RICHTER), ein gewaltiges Überwiegen der Nordvergenz, indem z. B. immer wieder die Kerne bezw.

1) Diese Definition von „Apikalfäche“ deckt sich sachlich mit denjenigen von H. S. BUSK (Earth Flexures, Cambridge 1929) und F. LOTZE (Abh. Ges. d. Wiss. Göttg. N. F. XIV, Heft 2, S. 251, 1929) und annähernd mit denjenigen der „Achsen-ebenen“ bei WILCKENS (Grundzüge der tekton. Geologie 1912) und E. HAARMANN (Z. Deutsch. Geol. Ges. 1922, Monatsber. S. 121).

Südflügel der Sättel nach Norden auf die relativ gesunkenen Nordflügel überschoben sind oder wenigstens die Nordflügel steilere Schichtenstellung als die Südflügel aufweisen. Die Vergenz ist also der südpirenäischen Südfaltung, die im Norden des Ebrobeckens vorliegt, entgegengerichtet, wie z. B. W. SCHRIEL (Abh. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl., N. F. Bd. XII, 2) für das nordwestlichste Keltiberikum hervorgehoben hat, wo die nordvergente junge Faltung den südpirenäischen Sierrren am meisten genähert ist. Aber mit dem Vorschreiten der Arbeiten in die südwestlichen Teile Keltiberiens, so in das Grenzgebiet zwischen Keltiberischen Ketten und Sierra Guadarrama (ECKH. SCHRÖDER) und in das Grenzgebiet zwischen Keltiberischen und Betischen Ketten in der Provinz Valencia (ROL. BRINKMANN), wie auch schon im Süden der westlichsten Iberischen Ketten, d. h. südlich der Sierra Demanda (GERH. RICHTER), ergab sich, daß dort im Gegensatz zu den Verhältnissen des Nordwestens Südvergenz, d. h. eine solche gegen die Betischen Ketten bzw. das Tajo Becken, vorliegt. So scheint sich das Keltiberikum, das saxonische Faltenland zwischen dem Ebrobecken und dem Tajo Becken bzw. den östlichsten Betischen Ketten, geradezu zu gliedern in einen überwiegend großen Nordostteil mit vorherrschend gegen das Ebrobecken und damit auch gegen die Südpirenäen gerichteter Vergenz und einen kleineren südwestlichen Teil, der allgemeinere Vergenz gegen das Tajo Becken und im äußersten Südosten auch gegen die Betischen Ketten aufweist. Die beiden räumlich sich einigermmaßen scheidenden Vergenzen fügen sich also zu einer Divergenz größeren Stiles zusammen, wobei die Nordvergenz des Nordens antivergent zur alpinotypen Südfaltung der Pyrenäen und in diesem Sinne „antipyrenäisch“ und die Südvergenz des Südens wenigstens auf gewisse Erstreckung antivergent zur Nordfaltung der Betiden, also „antibetisch“ (s. Textabb. 2) ist. Es scheint sich also im keltiberischen Vorlande des süd-

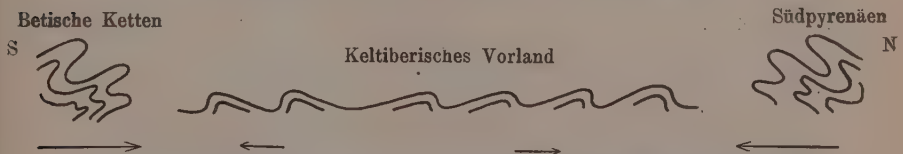


Abb. 2. Schematische Veranschaulichung der Scheitelung Keltiberiens und der Gegenvergenzen gegen die alpidischen (betischen bzw. südpirenäischen) Falten.

pyrenäisch-balearisch-betischen Bogens eine Art Fächerbau anzudeuten, der allerdings wegen geringerer Entwicklung des Südteiles

unsymmetrisch ist, und wir hätten in diesem Sinne ein Beispiel dafür, daß unter Sonderverhältnissen auch einmal ein Vorland „gescheitelt“ sein kann. Die genauere Festlegung der Scheitelungszone steht aber auf erhebliche Erstreckung noch aus.

Die neuerdings erkannten Einseitigkeiten in der germanotypen Gebirgsbildung Keltiberiens geben den Anlaß, auch in der germanotypen Gebirgsbildung Mitteleuropas mehr als bisher nach Einseitigkeiten der Faltung Ausschau zu halten.

2. Allgemeines über Einseitigkeiten im deutschen Saxonikum.

In der saxonischen Gebirgsbildung ist im extremen Falle des reinen Blockgebirges, also bei demjenigen Typus, bei dem der orogene Vorgang auf eine Auflösung des Bodens in große Schollen und mehr oder weniger vertikale Verschiebungen dieser Schollen beschränkt ist, eine Einseitigkeit höchstens örtlich einmal in geringer randlicher Überschiebung des einen Blockes auf den anderen angedeutet. Wohl aber ist in den höheren Formen germanotyper Tektonik, d. h. bei Auftreten von Faltungen, im allgemeinen von Bruchfaltungen, eine gewisse Einseitigkeit oft deutlich erkennbar. Man hat eine solche in den saxonischen Gebieten nicht gesucht und auch garnicht erwartet, solange man das saxonische „Schollengebirge“ etwa im Sinne von E. SUSS als das Ergebnis rein vertikal wirkender Kräfte, — geradezu im Gegensatz zum Faltengebirge als dem Ergebnis tangentialen Schubes —, deuten wollte. Aber auch unter der Auffassung des saxonischen Bruchfaltengebirges als einer durch Tangentialschub geschaffenen Form war man zunächst kaum auf Einseitigkeiten im Bau der Sättel und Mulden aufmerksam geworden. Jetzt aber häufen sich die Beispiele in diesem Sinne immer mehr, und immer wieder findet man bei zunehmender Genauigkeit der Felduntersuchungen Andeutungen von Überschiebungen in Fällen, in denen man vorher mit reinen Vertikalverschiebungen gerechnet hatte. Dazu entdecken wir immer mehr auch einseitig gebaute (schiefe) Falten, solche oft auf weite Erstreckung entlang den Hebungslinien. Unterstützt werden die aus den tektonischen Großbildern hinsichtlich der Einseitigkeit der Faltungszonen gewonnenen Ergebnisse durch mikrotektonische Befunde, und z. B. gibt in den Fältelungserscheinungen eines Einzelaufschlusses die Verfolgung der Apikallinien in vielen Fällen die mikrotektonische Abbildung der makrotektonischen einseitigen Struktur. Beispiele solcher Auswertungsmöglichkeiten von Kleinbildern für groß-

tektonische einseitige Bewegungen gibt z. B. F. LOTZE in einer monographischen Behandlung des Falkenhagener Grabensystems.

Es liegt weiter auf der Hand, daß, wie die tektonische Bewegung überhaupt, so auch ihre Einseitigkeit sich besonders kräftig in einem stark reaktionsfähigen Bodenmaterial zeigt, und als ein solches kommt ja in Saxonien besonders das Salz in Betracht. In ihm haben wir ja überhaupt oft die höheren Formen der Tektonik inmitten eines mehr nach Art eines Schollengebirges dislozierten Bodens. Damit haben wir hier auch in weiter Verbreitung Isoklinalfaltungen und dabei — und hierauf kommt es jetzt an — schiefe Isoklinalfaltungen. Und ist die Zusammenpressung des Salzes nicht bis zur Isoklinalfaltung gediehen, so haben wir doch vielfach schiefe Sättel und Mulden, — solche sogar dort, wo das Deckgebirge kaum disloziert ist. Wenn also eine Sattelzone über Tage eine gewisse Einseitigkeit erkennen läßt, so können wir erwarten und finden auch in vielen Fällen schon bestätigt, daß das Salzgebirge, falls ein solches im Sattelnkern erschlossen ist, noch ganz anders sowohl in seiner Großstruktur wie in einer Unzahl von Kleinfältelungen die Einseitigkeit des Faltenbaues aufzeigt. Natürlich muß bei der Bewertung einseitiger Salzstrukturen für die Frage einer allgemeineren Einseitigkeit des Untergrundes mit Vorsicht verfahren werden. Denn in den Schollengruppierungen mag es vorkommen, daß gerade hochmobile Massen, wie das Salz, örtlich einmal gegensätzlich zur Hauptbewegung ausweichen. Aber das dürfte wohl feststehen, daß man bei den weiteren Untersuchungen über die Einseitigkeit der saxonischen Gebirgsbildung, die dringend erforderlich erscheinen und zu denen auch die heutigen Ausführungen eine Anregung geben mögen, gerade den Verhältnissen des Salzgebirges besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden hat.

Es ist von vornherein zu erwarten, daß Einseitigkeiten in der Morphologie der Falten besonders dort zu finden sein werden, wo überhaupt stärkere Faltung herrscht, d. h. in den tiefgründigeren Gebieten des saxonischen Bodens, wie im Niederdeutschen Becken. Aber den Andeutungen von Einseitigkeiten auch in den flachgründigeren saxonischen Becken mit überhaupt nur schwacher Faltung nachzugehen, dürfte wohl eine für mancherlei Fragestellungen lohnende Aufgabe sein, und hier wird man auf die Salzformation als den noch am stärksten gefalteten Bodenteil besonders zurückzugreifen haben, soweit sie vorhanden und durch Schächte erschlossen ist.

3. Saxonische Südfaltung in der nördlichen Peripherie der Rheinischen Masse.

(Vgl. hierzu Textabb. 3.)

Unter dem „Egge-Osning-Bogen“ habe ich das im Raume des Teutoburger Waldes auftretende System von Bruchfalten verstanden, das dem unter der Westfälischen Kreidemulde verhüllten, aber durch Bohrungen uns jetzt einigermaßen bekannt gewordenen Nord- und Nordostrande der Rheinischen Masse vorgelagert ist. Der äußerste (nördlichste) Sattel dieses Egge-Osning-Bogens ist weithin der Osningsattel, der, wie kaum ein anderer Sattel Saxoniens, Einseitigkeit erkennen läßt. Die Faltung geht hier ganz evident nach Süden; denn wir haben am Osning eine bis zur Überkippung gesteigerte Steilstellung der Schichten im Südflügel und demgegenüber flache Schichtenlagerung im Nordflügel, und hinzukommt, daß der Nordflügel gegen den Südflügel weit vorgeschoben und z. T. über ihn hinwegbewegt worden ist. In der Ausdrucksweise der Alpentektonik kann hier sogar von „Klippen“ und „Fenstern“ gesprochen werden. Daß hier der südliche Vorschub des Nordflügels durch Abscherungen in den mobilen Horizonten der Trias wesentlich erleichtert sein dürfte, ist von F. LOTZE (Nachr. Gesellsch. Wiss. Göttingen, 1929, S. 231 ff.) geltend gemacht worden. Südöstlich des eigentlichen Osnings ist die flache Osning-Überschiebung jetzt auch bei Detmold durch Bohrungen festgestellt worden (Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, 1926, S. 212), und auch im östlichen Vorlande des Eggegebirges sind in der Fortsetzung des Osning-Sattels jetzt Überschiebungen erkannt, die hinsichtlich ihrer Flachheit und des Auftretens von Klippen und Fenstern sich mit denjenigen am Osning vergleichen lassen.

Auf den Osning folgen nach Süden, also in Richtung auf die Rheinische Masse, die in der Hauptsache schon vorkretazisch entstandenen Eggeketten, deren bemerkenswerteste die Berlebecker, die Driburger und die Warburger sind. Auch hier haben wir reichlich Andeutungen dafür, daß die Faltung einseitig ist, und zwar stets nach Südwesten bzw. Westen, d. h. in Richtung auf die im Untergrunde der Westfälischen Kreidemulde südwestlich des Egge-Osning-Bogens liegende Rheinische Masse. An der Berlebecker Achse ergibt sich die südwestliche Vergenz z. B. zwischen der Grotenburg und Dorf Berlebeck in der bis zur Saigerstellung gesteigerten Steilheit des südwestlichen und der viel flacheren Schichtenstellung des nordöstlichen Sattelflügels, und weiter südöstlich dürften spätere Untersuchungen die schon auf

das heute vorliegende geologische Kartenbild zu begründende und auch von F. LOTZE (a. a. O.) schon ausgesprochene Vermutung wohl bestätigen, daß dort flache deckenartige Überschiebungen aufsetzen. Entlang der Driburger Achse ist auf die weite Erstreckung von Neuenheerse über Willebadessen bis Bonenburg aus dem Verlauf der Verwerfungen an den Berghängen Westvergenz gegen das Senkungsfeld der südlichen Egge und die Rheinische Masse ersichtlich, und an der Warburger Achse liegen z. B. nordwestlich von Warburg unsymmetrische Faltungen gegen Südwesten vor, ja sogar Verhältnisse, die kaum anders als unter der Annahme ganz flacher Überschiebungen eine befriedigende Deutung finden könnten.

Wir finden also Faltung gegen die Rheinische Masse im ganzen Bereiche des Egge-Osning-Bogens angedeutet, mögen dabei die einzelnen Ketten, wie diejenigen im Eggegebiete, schon vorkretazischen oder, wie in der Hauptsache der Osningsattel, erst spät- bis nachkretazischen Alters sein.

Südöstlich von Osnabrück liegen nördlich des Osningsattels der Holter und der Sandforter Sattel (W. HAACK, Z. d. Dtsch. Geol. Ges. 1925), und daß wenigstens noch in dem südlichen von beiden, dem Holter Sattel, die Schichtstellung am Südflügel steiler als am Nordflügel ist, ergibt sich aus den Darstellungen von B. SPULSKI (Jahresber. Nieders. Geol. Ver. 1909. S. 1 ff.).



Abb. 3. Die südgerichteten saxonischen Falten in der nördlichen Peripherie der Rheinischen Masse und des Harzes.

Maßstab etwa 1 : 3 500 000.

Nördlich von Osnabrück kreuzen wir dann eine in ihrem Fortstreichen sich aus vielen Einzelaufwölbungen zusammensetzende Hebungsregion, die Piesberg-Pyrmonter Zone, in der von einer ausgesprochenen Einseitigkeit kaum noch die Rede sein kann.

Eine allgemeine Einseitigkeit gegen Süden zeigen dann wieder im holländisch-westfälischen Grenzgebiete die am Westrande der Westfälischen Kreidemulde aufsetzenden Falten. Man hat sie mit den am Ostrand der Kreidemulde unter dieser verschwindenden Eggefallen in Beziehung bringen wollen und dürfte damit im wesentlichen das richtige getroffen haben, wenn man auch in der Einzelidentifizierung der Falten wohl zu weit gegangen ist. Nach Westen verschwinden alle diese Falten unter den mächtigen Tertiär- und Quartärablagerungen Hollands. Auch hier herrscht, wie am Teutoburger Walde, Faltung in Richtung auf die Rheinische Masse nach den Darstellungen von VAN WATERHOOT VAN DER GRACHT, P. KRUSCH, R. BÄRTLING, A. BENTZ (Z. Dtsch. Geol. Ges. 1926; hier die ältere Literatur) u. a. Die Hauptsättel sind von Nord nach Süd der Schüttorfer, der Ochtruper, der Lüntener und der Winterswijker Sattel. Der Ochtruper und der Winterswijker Sattel sind besonders unsymmetrisch gebaut, indem die Nordflügel auf die gesunkenen und steile Schichtstellung zeigenden Südflügel überschoben sind, und auch am Lüntener Sattel haben wir am Südflügel das steilere Schichtenfallen. Demgegenüber scheint es sich im Schüttorfer Sattel (Bentheim-Isterberger Sattel) um ein symmetrisches Gebilde zu handeln, und das ist um so auffälliger, als wir uns hier in der Fortsetzung des weiter östlich so hochgradig einseitig gebauten Osning-Sattels befinden. Aber schon von etwa Osnabrück an hat diese Unsymmetrie sich sehr verschwächt, wie z. B. an der Ibbenbürener Bergplatte, einem an der Osningachse aufragenden Karbonhorst, festzustellen ist.

Sollte diese Verschwächung der Südvergenz im westlichen Teile des Osnings vielleicht mit dem zunehmenden Abstand von der Rheinischen Masse (s. Textabb. 3) in Zusammenhang stehen?

Alles in allem haben wir gesehen, wie sich um die Rheinische Masse im Norden, nämlich dort, wo sie von dem tiefen Senkungsfelde des Niederdeutschen Beckens umgrenzt wird, ein ganzer Kranz von Falten legt, die gegen sie gerichtet sind. Für sie alle ist also die Rheinische Masse das „Vorland“, wenn wir eben unter Vorland die der Faltung widerstehenden stabileren Einheiten der Erdkruste verstehen, gegen die die Faltung sich wendet. Die Gesamtheit dieser vorwiegend in Richtung auf die Rheinische Masse vergenteten Falten bezeichne ich als die „Westfaliden“. „Westfaliden“ sind also der um die Falten des holländisch-westfälischen Grenzgebietes erweiterte Egge-Osning-Bogen. Sie umfassen nach Norden mindestens noch den Holter Sattel.

Mit Rücksicht auf weiterhin zu erörternde Verhältnisse ist zu

fragen, ob der Vergenz der Westfaliden gegen die Rheinische Masse eine Gegenvergenz dieser Masse gegen die Westfaliden entspricht. Die Frage muß offenbleiben, da die Randzone der Rheinischen Masse gegen die Westfaliden unter der westfälischen Kreide verhüllt liegt und wir im allgemeinen nur aus ein paar Bohrungen etwas über sie wissen. Nur im Südosten, wo die Rheinische Masse mit ihren Randstaffeln unter der Westfälischen Kreidemulde hervortritt, kennen wir ihre Randzonen, jedoch sind wir hier schon ziemlich heraus aus dem Bereiche des Niederdeutschen Beckens, und die Tektonik ist hier recht einfach geworden und im wesentlichen auf Schollenverschiebungen nach Art eines Blockgebirges beschränkt. Immerhin sei erwähnt, daß dort, wo die äußerste der Randstaffeln der Rheinischen Masse an die ausklingenden Eggefallen angrenzt, neben dieser Randstaffel der hier abgesunkene Obere Muschelkalk auf dem Kopf steht, also eine geringe Überschiebung der Randstaffel auf diesen Oberen Muschelkalk vielleicht vorliegen könnte.

4. Saxonische Einseitigkeiten im Bereich des Subherzynischen Beckens.

a) Saxonische Südfaltung in der nördlichen Peripherie des Harzes.

(Vgl. hierzu Textabb. 3.)

Das Niedersächsische Ufer verläuft von der Rheinischen Masse durch Südhannover zum Harz. Auch der Harz ist eine ältere Schwelle oder doch ein Teil einer solchen, und in diesem Sinne eine Art Rahmen gegenüber seinem nördlichen Vorlande, — dieses zwar nicht so ausgesprochen wie die Rheinische Masse. Denn die Rheinische Masse ist mit annähernd ihrer heutigen Nord- und Ostkontur schon seit der Zechsteinzeit dagewesen, und wenn in der Folgezeit die Sedimentationen auch vielfach über sie hinweggegriffen haben, so trat doch die Gegensätzlichkeit zwischen ihr als einem Hochgebiete und dem im Norden folgenden Niederdeutschen Becken immer wieder in Erscheinung. Demgegenüber hat es im Raume des heutigen Harzes eine Schwelle im Gegensatz zu einem Subherzynischen Becken wohl kaum vor der Rätzeit gegeben.

Das nördlich des Harzes liegende Subherzynische Becken ist von einer Reihe herzynisch gerichteter Aufwölbungen, zwischen denen Mulden liegen, durchzogen. In stärkeren Aufwölbungen des Untergrundes pflegen die Sättel bei steilerer Stellung der Flügel schmal (subherzynische „Schmalsättel“ WOLDSTEDT's), bei geringerer Aufwölbung breiter zu sein („Breitsättel“ WOLDSTEDT's).

In der westlichen Randregion des Subherzynischen Beckens komplizieren sich die Verhältnisse, indem rheinisch und z. T. auch erzgebirgisch gerichtete Brüche, Sättel und Mulden sich neben den herzynischen einstellen und vielfach auch Mittelrichtungen auf-treten. Dieser äußerste Westen des Beckens, d. h. etwa das westlich der Linie Goslar-Fallersleben liegende Gebiet, ist nicht mehr Gegenstand der nachfolgenden Betrachtungen.

Am Harz beobachten wir nun in schönster Weise, was an der Rheinischen Masse wegen ihrer Verhüllung durch die westfälische Kreide nicht feststellbar und hier höchstens im äußersten Süd-osten angedeutet ist, nämlich eine gewisse Vergenz des Rahmens in Richtung auf das im Norden folgende Becken. Die Überschiebung des nördlichen Harzrandes ist ja eines der bekanntesten Beispiele saxonischer Überschiebungen. Wir brauchen aber nur wenig nordwärts, nur bis zu den ersten Sätteln zu gehen, die das Subherzynische Becken nördlich des Harzes durchziehen, um Vergenz im umgekehrten Sinne, nämlich nach Süden, also gegen den Harz, festzustellen.

Nur 8 km nördlich des Harzrandes liegt, den Harlyberg bei Vienenburg aufbauend, der Vienenburger Sattel. Gewiß fallen in dieser bedentsamen Aufwölbung des Untergrundes auch die Schichten des Nordflügels mit ziemlich steilem Winkel ein: aber in dem gegen den Nordflügel tief abgesunkenen Südflügel ist das steile Einfallen bis zur Saigerstellung gesteigert (vgl. u. a. auch das schematisierte Profil bei P. WOLDSTEDT, N. J., Beil. B. LVIII B., 1927, S. 587).

Wo der Vienenburger Sattel endet, beginnt, etwas nach Süden verlegt, der Salzgitterer. Auch hier handelt es sich um eine starke Aufpressung des Untergrundes mit vielfach steil gestellten Schichten der Flügel. Im nördlichen Teile ist Einseitigkeit wenig deutlich, indem bald nach der einen, bald nach der anderen Seite der Sattelkern etwas überschoben zu sein scheint. Wohl aber findet sich im südöstlichen Teile des Sattels von Liebenburg an, d. h. dort, wo der Sattel dem Harz genähert ist, nach den Aufnahmen und Profilen von HENRY SCHRÖDER (Bl. Salzgitter, Bl. Goslar, Lief. 174) durchweg eine gewisse Vergenz gegen Südwesten auf den Harz hin.

Wie im Westen der Vienenburger Sattel und der südöstliche Teil des Salzgitterers, so liegt im Osten der Quedlinburger Sattel. Er beginnt südlich von Aschersleben kaum 2 km nördlich des Harzrandes und verläuft von hier über Quedlinburg bis westlich Halberstadt, wo sein Abstand vom Harz etwa 8 km be-

trägt. Das Zwischengebiet zwischen ihm und dem Harz wird von der Blankenburger Mulde eingenommen. Seine stärkste Heraushebung hat er südöstlich von Quedlinburg erfahren, wo Muschelkalk im Kern erscheint, und für dieses Gebiet ist die größere Steilheit des abgesunkenen Südflügels gegenüber dem Nordflügel aus den Aufnahmen und Profilen WEISSERMEL's (Bl. Ballenstedt der geol. Spezialkarte von Preußen, Lief. 214) ersichtlich. Bei Quedlinburg selbst scheint bei der verringerten Heraushebung, die im Erscheinen von Lias im Sattelnern sich ausdrückt, symmetrischer Bau zu herrschen; aber wenig weiter westlich, wo Keuper den Sattelnern bildet, ist nach H. SCHRÖDER's Aufnahmen und Profilen (Bl. Halberstadt der geol. Spezialkarte von Preußen, Lief. 240) die Unsymmetrie gegen Süd wieder da. Sie verschwindet erneut mit der erneuten Verschwächung der Aufwölbung nach Westen, die das Ausklingen des Sattels einleitet.

Nördlich der Quedlinburger Aufwölbung, von ihr getrennt durch die Halberstädter Mulde, liegt der Ascherslebener Sattel. Seine höchste Heraushebung erfährt er, nur $4\frac{1}{2}$ km vom Harzrande entfernt, im Gebiete südöstlich von Aschersleben, wo Letten und Gipse des Oberen Zechsteins im Sattelnern zutage kommen. Bei Aschersleben steht Unterer Buntsandstein in der Sattelregion zutage, und weiterhin verschwächt sich die Heraushebung bis zum Hakel, wo der Sattelnern aus Muschelkalk und z. T. auch aus Röt aufgebaut wird, und zwar zunächst aus Röt und Unterem Muschelkalk und weiterhin bei Gröningen aus Oberem. An letzterem Ort hat sich die Sattellinie bereits um 25 km vom Harzrande entfernt. Bis Aschersleben ist die Steilheit des dem Harz zugewandten Südflügels gegenüber der Flachheit des Nordflügels überall feststellbar. Dann aber liegen auf rd. 10 km Erstreckung Sattelregion und Südflügel unter der Frose-Nachterstedter Tertiärmulde, und erst im Hakel werden sie wieder sichtbar. Hier aber kann von Unsymmetrie im Kern des hier Röt und Muschelkalk umschließenden Sattels kaum noch die Rede sein, indem in der nunmehr ganz flachen Aufwölbung der Südflügel nur um ein geringes steiler ist als der Nordflügel.

Nördlich und nordöstlich von Halberstadt liegt die Fortsetzung des Ascherslebener Sattels im Huy und nördlich von Osterwiek im Fallstein. Am Huy scheint der Sattel einigermaßen symmetrisch gebaut zu sein, wenn hier auch eigenartige Störungsverhältnisse, die in der Firstlinie auftreten, die Sachlage gerade dort, wo die Heraushebung besonders stark ist, etwas verdunkeln. Wohl aber ist am Fallstein die Schichtstellung am Südflügel wieder

wesentlich steiler als am Nordflügel. Nordwestlich von ihm klingt der Sattel bald aus.

Durch die Remmlingen-Pabstorfer Mulde vom Huy (westlicher Teil des Ascherslebener Sattels) getrennt, folgt weiter nördlich der Asse-Sattel. Fast auf dessen ganzer Erstreckung von Jerxheim im Südosten bis Gr. Denkte bei Wolfenbüttel im Nordwesten kommt Unterer Buntsandstein oder gar Zechstein im Sattelnern zutage, und das sagt ja schon, daß eine beträchtliche Schichtenaufwölbung vorliegt. Auf weiteste Erstreckung ist der Südflügel abgesunken, und die Schichtenstellung ist in ihm die steilere (vgl. u. a. WOLDSTEDT, a. a. O., Fig. 6).

Der Elmsattel, der auf den Assesattel nach Norden folgt, ist eine flache Aufwölbung von Muschelkalkschichten, unter denen nur auf geringe Erstreckung Röt sichtbar wird. Hier scheint zwar, nach der Breite des Schichtenausstrichs zu schließen, das Einfallen im Süden ein klein wenig steiler zu sein als im Norden: aber der Unterschied ist so geringfügig, daß der Elm wohl besser als symmetrische Aufwölbung des Subhercynischen Beckens zu klassifizieren ist.

In dieser Auffassung haben wir im Elm die Region der südwärts gerichtet subhercynischen Sättel überschritten. Denn symmetrisch gebaut zu sein scheint auch der nunmehr nach Norden folgende Dorm-Sattel, eine recht erhebliche Aufpressung mit ziemlich steilen Flügeln (vgl. HARBORT, Erl. Bl. Süpplingen, Lief. 185, S. 99). Höchstens könnte man im Westen derselben in der Struktur des den Sattelnern bildenden und stärker als das Hangende gefalteten Salzgebirges eine ganz geringe Schiefe, und zwar eine solche nach Norden, angedeutet finden.

Im Osten des Subhercynischen Beckens verläuft nördlich des Ascherslebener Sattels der Staßfurter Sattel aus der Gegend von Bernburg über Güsten, Staßfurt, Unseburg, Egeln und Westeregeln bis südlich Oschersleben. Im Süden ist er sehr breit und flach und durchaus symmetrisch, und auch bei Staßfurt ist Symmetrie der beiden hier bereits etwas steiler stehenden Flügel wohl noch gegeben. Aber im weiteren nordwestlichen Fortstreichen, so in den ersten Anfängen schon bei Neustaßfurt und dann bei Unseburg und Westeregeln und bis hin nach Hadmersleben südlich Oschersleben, übertrifft der Nordwestflügel den südöstlichen an Steilheit, sodaß eine gewisse Unsymmetrie nach Norden hin nicht zu verkennen ist.

Nordöstlich bis östlich des Staßfurter Sattels liegt dann noch die ganz flache und wohl symmetrische Aufwölbung des

Calber Sattels, den wir weiter im Südosten wohl im „Paschlebeener Grauwackenvorsprung“ wiederzuerkennen haben.

Wir haben gesehen, daß die gesamten hercynisch gerichteten Aufwölbungen im Süden des Subhercynischen Beckens, nämlich der südlichste Teil des Salzgitterer Sattels, der Vienenburger Sattel, der Huy-Sattel und der Asse-Sattel im Westen und der Quedlinburger Sattel und der Ascherslebener Sattel im Osten, den steileren Flügel dem Harz zuwenden, soweit sie überhaupt unsymmetrisch gebaut sind. Unsymmetrisch sind sie aber im allgemeinen, soweit die Heraushebung des Untergrundes eine etwas beträchtlichere ist, d. h. also soweit relativ alte Schichten in den Satteln stecken. Es sei in diesem Sinne verwiesen auf den Quedlinburger Sattel, der am stärksten unsymmetrisch dort ist, wo Muschelkalk in ihm zutage kommt, etwas weniger stark dort, wo Keuper seinen Kern bildet, während bei noch geringerer Heraushebung Symmetrie obzuwalten scheint. Oder es sei hingewiesen auf den Ascherslebener Sattel, der relativ stark unsymmetrisch bei hoher Heraushebung, d. h. im Südosten, ist, die Unsymmetrie aber bei verminderter Heraushebung im Bereiche des Hakels fast völlig einbüßt. Nicht ganz scheinen in dieses Bild der abnehmenden Einseitigkeit mit abnehmender Heraushebung bisher die Verhältnisse am Huy zu passen. Im Vergleich zur Stärke der Heraushebung ist die Einseitigkeit nicht bedeutend an der Asse. Aber vielleicht hängt das damit zusammen, daß wir uns hier schon in der äußersten Randzone der südlichen Vergenz der Sättel befinden, und vielleicht kommt dieser Gesichtspunkt auch noch für den Hakel in Betracht.

Wie die Rheinische Masse ist also auch der Harz an seinem Nordrande mit einem Kranz von gegen ihn gerichteten Falten umgürtet, für den er in der alpinen Ausdrucksweise als „Vorland“ oder auch als „Stammschwelle“ zu gelten hätte. Nur sind die Einseitigkeiten hier ungleich geringer, — ja sogar so gering, daß man sie ohne den Parallellfall der Rheinischen Masse wohl kaum als Unterlage zu einer zonaren Zusammenfassung der Falten zu einer tektonischen Einheit betrachten würde. Aber diese Parallelität ist unverkennbar. Wie den südvergenten Faltenkranz um den Norden der Rheinischen Masse als Westfaliden, so bezeichne ich denjenigen nördlich des Harzes, wo wir uns im alten Ostfalenlande befinden, als Ostfaliden. Ihr Bereich geht im Westen der Subhercynischen Mulde bis nördlich der Asse und im Osten bis zum Hakel und bis südlich des Staßfurter Sattels.

b) Das Gegeneinander von Ostfaliden und Harzschwelle.

Textabb. 4 stellt ein schematisiertes Profil vom Harz durch die Ostfaliden dar. Es veranschaulicht die Sachlage, daß der Südwärtsfaltung der Ostfaliden eine gewisse Nordwärtsbewegung



Abb. 4. Gegenvergenz zwischen Harz und südlichen subherzynischen Falten.

des Harzes gegenübersteht. Diese Sachlage ist am eindrucksvollsten dort, wo (Quedlinburger Sattel!) die südwärts gerichteten Ostfaliden vom Harzrande nur noch um einige Kilometer entfernt sind.

c) Einseitigkeiten im Norden des Subherzynischen Beckens.

Wie im Süden vom Harz, so ist das Subherzynische Becken im Norden vom Flechtinger Höhenzug umgrenzt. Mögen nun dessen heutige Konturen auch weitgehend durch jüngere orogene Vorgänge zu erklären sein, so ist doch andererseits aus palaeogeographischen Betrachtungen, besonders solchen von H. JÜNGST (Geol. u. pal. Abh., N. F., Bd. 16, H. 1; hier die ältere Literatur), ersichtlich, daß z. B. schon zur Rätzeit und in einigen Perioden des Jura ein sedimentlieferndes Hochgebiet als Nordumrandung einer ersten Anlage des Subherzynischen Beckens vorgelegen hat. Bis zu einem gewissen Grade, wenn auch weit weniger als dem Harz und noch weit weniger als der Rheinischen Masse, ist also auch dem Flechtinger Höhenzug ein „Rahmen“charakter zuzuerkennen. Viel Faltung ist südlich von ihm im Norden des Subherzynischen Beckens nicht da, — und das gilt besonders, wenn wir den durch Salzaufpressungen charakterisierten „Allertalgraben“ mehr als ein Zerungs-, denn als ein Faltungsgebilde auffassen. Die Sache scheint in Bezug auf den Flechtinger Höhenzug eben ähnlich zu liegen, wie in Bezug auf den Harz, indem im Norden von jeder der beiden Schwellen zwar etwas erheblichere Faltung vorliegt, solche sich im Süden aber bei dem ganz flachen Absinken des Grundgebirges unter die dyadisch-mesozoischen Deckschichten kaum andeutet. Immerhin könnte man vielleicht die Nordvergenz, die wir im west-

lichen Teile des Staßfurter Sattels fanden, als eine dem Flechtinger Höhenzug „zugeordnete“ Erscheinung deuten, und man könnte eine gewisse Nordstrebigkeit vielleicht auch in der im mobilen Salz des Allertalgrabens sich recht kräftig zeigenden Isoklinalfaltung nach Norden hin erblicken. Wir hätten im letzteren Sinne also hier einen Fall von jener schon oben erwähnten Art, daß Einseitigkeiten zwar kaum in den normalen Gesteinen, wohl aber im hochmobilen Salze aufgezeichnet sind. Jedenfalls wird man das Problem der orogenen Einseitigkeit für das nördliche Subherzynische Becken wohl im Auge behalten müssen. Wird man dann bestätigt finden, daß der an sich schon schwachen Südvergenz des Beckensüdens eine sicher noch ungemein schwächere Nordvergenz des Beckennordens entspricht, so hätte man hier die Andeutung einer „Scheitelung“ in einem saxonischen Spezialbecken, wobei allerdings, was ja unter alpidischen Verhältnissen oft genug vorkommt, der eine Stamm, in unserem Falle der nördlichere, ungleich schwächer als der andere entwickelt wäre. Eine Andeutung einer solchen Scheitelung würde auch mit der Vorgeschichte harmonisieren, nämlich der aus palaeogeographischen Betrachtungen ersichtlichen Entwicklung des Subherzynischen Beckens als einer im Norden und Süden (wie auch im Osten) zeitweilig schon epirogen umrahmten Spezialsenkung. Die Scheitelung läge dann im Osten zwischen Ascherslebener und Staßfurter Sattel und im Westen etwa im Elmgebiet. Aber lassen wir einstweilen die Frage der Nordvergenz im Norden dieser Linie auch noch offen, so herrscht jedenfalls südlich von ihr Vergenz nach Süden vor.

5. Das Zwischengebiet zwischen Rheinischer Masse und Harz.

Konnte schon im Jahre 1910 („Mitteldeutsche Rahmenfaltung“, 3. Jahresber. Nieders. Geol. Verein) ausgesprochen werden, daß in Saxonien die Intensität der Faltung der einzelnen Bezirke in einer gewissen Beziehung zu dem Betrage der vorangegangenen geosynklinalen Absenkung, d. h. zur Tiefgründigkeit der einzelnen Becken, steht und daß damit das „Niedersächsische Ufer“ nicht nur der Südrand des Gebietes besonders starker postvariszischer Absenkungen, sondern auch der Südrand der Gebiete mit stärkster saxonischer Faltung ist, so scheint jetzt weiter zuzutreffen, daß auch die Einseitigkeit der saxonischen Orogenese besonders stark dort ist, wo die relative Senkung gegenüber dem angrenzenden Hochgebiet besonders groß gewesen war. Bei dieser „relativen“

Senkung kommt aber neben dem Hinabgehen des sinkenden Raumes auch das Ausmaß des Aufsteigens des angrenzenden Hochgebietes in Betracht, und für dieses Ausmaß dürfte wohl die Dauer des Aufsteigens wesentlich sein. Jedenfalls ist z. B. nicht nur die Gebirgsbildung an sich, sondern auch ihre Einseitigkeit ungleich stärker im nördlichen Vorlande der Rheinischen Masse als im nördlichen Vorlande des Harzes, und andererseits stellt sich die Rheinische Masse schon weit früher und überhaupt weit deutlicher als der Harz als Hochgebiet gegenüber dem Niederdeutschen Becken dar. Schon in Konsequenz dieser Gedankengänge nimmt es nicht wunder, daß in dem Zwischengebiete zwischen Harz und Rheinischer Masse, — wo die Gegensätze zwischen Niederdeutschem Becken und südlich liegendem Mitteldeutschem Festland weit verwischter und erst relativ spät in Erscheinung getreten sind —, ein südwärts gerichteter Faltenkranz nicht so ausgesprochen, wie in den West- und Ostfaliden, vorliegt. Denn im Zusammenhange damit, daß hier eine rheinisch gerichtete epirogene Senkungszone, die Hessische Tiefe, von Süden her in den Raum des Niederdeutschen Beckens hineinführt, und daß diese schon vom Zechstein an bis in den Dogger hinein bestanden hat, ja sogar in der Folgezeit noch mehrfach wieder in Erscheinung getreten ist, besitzt das Niederdeutsche Becken in dem südhannoverschen Raume zwischen Rheinischem Schiefergebirge und Harz eine von ihm in der Konstitution ungleich weniger abweichende Südumrahmung als weiter östlich und weiter westlich. Es kommt hinzu, daß hier das tektonische Bild des Bodens schon infolge des recht kräftigen Hinzutretens rheinischer Bauelemente zu denjenigen von herzynischer Richtung recht verwickelt ist. So habe ich auch in der Textabbildung 3 (S. 385) die saxonische Faltung zwischen Harz und Rheinischer Masse einstweilen unberücksichtigt gelassen, vielmehr mich auf die Darstellung der südvergenten herzynisch verlaufenden Faltenzüge nördlich von Harz und Rheinischer Masse beschränkt.

6. Die Umkränzung der Rheinischen Masse und des Harzes durch die westfalidischen und ostfalidischen Falten als Anklang an alpinotype Erscheinungen.

Wir sind ausgegangen vom spanischen Saxonikum, in dem wir bei der regionalen Häufung gleichartiger Vergenzen nicht mehr lauter örtliche Einseitigkeitsmotive, die jeweilig für jeden Einzelfall zuträfen, sondern nur regionale Motive annehmen konnten, d. h. solche, die für die Gesamtheit eines Systems gleichvergenter Falten gelten.

Nunmehr haben wir auch in Saxonien Beispiele dafür, daß gleichsinnige Einseitigkeiten regional geschart auftreten.

Wohl gehen in der saxonischen Tektonik in einem gewissen Gegensatz zur alpidischen die Vergenzen bald nach dieser, bald nach jener Seite. Lokale Bedingungen, wie etwa Einbrüche, zu denen hin die Bewegung der benachbarten höheren Schollen geht, spielen hier offenbar eine erhebliche Rolle; und gewiß würde man auch, wenn es sich nördlich von Rheinischer Masse und Harz nur um ein paar Einzelfälle südlicher Vergenz zwischen andersgearteten Fällen handelte, für jeden Einzelfall eine örtliche Einzelbedingtheit annehmen. Jedoch bei der Häufung, ja der Ausschließlichkeit der südlichen Vergenzen in der nördlichen Peripherie der Rheinischen Masse, zu der dann als Parallelerscheinung die Häufung solcher Fälle nördlich des Harzes hinzutritt, kann man doch unmöglich für die Gesamterscheinung die, sagen wir, zufällige Häufung von lauter örtlichen Bedingtheiten voraussetzen, sondern man wird wie in Spanien zur Annahme eines die Gesamtheit dieser Südvergenzen bedingenden regionalen Motives geführt. Eine solche Auffassung lag ja schon der Zusammenfassung der Falten auf Grund ihrer südlichen Vergenz zu den kleinen „Stämmen“ der Westfaliden und Ostfaliden und der Bezeichnung der umkränzten Massen als „Vorländer“ zugrunde.

Wir stehen m. E. hier verkleinerten und ins germanotype übersetzten Abbildern des die große alpinotype Tektonik beherrschenden Verhältnisses von Vorland und Faltenkranz gegenüber. In diesem Sinne sind, ähnlich wie die großen Faltungsstämme der alpinotypen Tektonik als einseitig gebaute „Deszendenzen“ der Vorländer in deren Peripherie aus den Geosynklinalem hervorgehen, die kleinen saxonischen Faltungsstämme der Westfaliden und Ostfaliden im Bereiche Mitteleuropas aus der intrasaxonischen Spezialgeosynklinale des Niederdeutschen Beckens an deren Rande gegen intrasaxonische Spezialschwellen entstanden, — d. h. auf einer epirogenen Grundlage, die wieder das verkleinerte germanotype Abbild der in der alpidischen Tektonik zur Entstehung der Faltenkränze führende Verhältnisse ist. So sind ganz im Kleinen die Westfaliden der Rheinischen Masse als „perirhenanischer“ und die Ostfaliden dem Harz als „periherzynischer“ Faltungskranz zugeordnet, wie im ganz Großen etwa die Karpathiden ihrem nördlich von ihnen liegenden Rahmen.

Ist also auch die saxonische Tektonik und speziell die saxonische Faltung nur eine „Mikrotektonik“ gegenüber der alpidischen, so treffen wir doch in ihrer kleinen Welt vielfach prinzipiell wohl

vergleichbare, wenn auch graduell und formell stark abgeänderte tektonische Züge.

7. Gegenalpidische Vergenzen in Saxonien?

In Spanien stand der Südfaltung der Südpirenäen eine kräftige Nordvergenz in den nördlichen Keltiberischen Ketten gegenüber und der Nordfaltung des östlichen Teiles der Betischen Ketten eine allerdings nur schwache Südvergenz im südöstlichsten Keltiberikum (vgl. S. 381). Hier handelt es sich um Gegenvergenzen im mesoeuropäischen Kratogen gegen das (neoeuropäische) alpidische System. Auch im Falle von Harz und Ostfaliden sahen wir eine Gegenvergenz in der stabileren Einheit gegen die einseitigen Faltungen der mobileren angedeutet. Aber hier handelt es sich nicht um Einheiten erster Ordnung, sondern um Spezialeinheiten innerhalb Mesoeuropas. Es erhebt sich die Frage, ob nicht, wie im keltiberisch-südpirenäischen und stark verschwächt im keltiberisch-betischen Falle, auch das mitteleuropäische Vorland der Alpiden, das die Spezialschwellen der Rheinischen Masse und des Harzes und das Niederdeutsche Spezialbecken als Teilstücke umschließt, eine Gegenvergenz gegen die nordgefalteten Alpen, also allgemeinere Einseitigkeiten nach Süden, aufweise.

Die Auffassung von EDUARD SUESS ist annähernd in diesem Sinne gegangen. Ihm waren im außeralpidischen Mitteleuropa Nordwärtsüberschiebungen, wie diejenige des Harzes, natürlich bekannt. Aber er sah sie als große Ausnahmen gegenüber dem Vorherrschen der südwärts gerichteten Überschiebungen an und meinte, daß die saxonischen Überschiebungen sich „fast ausschließlich gegen Südwesten, d. i. der Faltungsrichtung des Alpen entgegen“ wenden (Mitt. Geol. Ges. Wien 1913, S. 57). Ich selbst habe im Jahre 1925, nachdem die Zahl der bekannt gewordenen Überschiebungen sich inzwischen sehr erhöht hatte, die Frage der vorherrschenden Richtung derselben erneut verfolgt (Göttg. Beitr. z. saxon. Tekt., Abh. Pr. Geol. Landesanst., N. F., H. 95). Von 33 herzynisch gerichteten Überschiebungen, die ich anführen konnte, wenden sich 22 nach Süden und 11 nach Norden, und es ergab sich weiter, daß nicht nur zahlenmäßig, sondern auch ihrem Ausmaß nach die Südwärtsüberschiebungen gegenüber den nordwärtigen im deutschen Saxonikum stark überwiegen. Ich erhielt also ein Ergebnis, das die SUESS'sche Auffassung zwar etwas abschwächte, aber doch noch einigermaßen mit ihm zusammenfiel.

Und wie würde dieses Ergebnis erst mit den Erfahrungen im spanischen Saxonikum über die Gegenvergenzen des Vorlandes gegen die Faltungsrichtungen des alpidischen Systems harmonieren!

Aber ich erkenne heute noch viel weniger als im Jahre 1925, daß die damals geführte Statistik nicht allzu viel besagt. Zunächst sind nur die Überschiebungen benutzt worden, während ja jetzt, wo es sich um den Gesamtkomplex der Vergenzen handelt, auch die Fälle der schiefen Falten einzubeziehen sind, wodurch die Statistik auf eine ungleich breitere Basis gelangt. Aber darüber hinaus muß viel differenzierter, als geschehen, in der Auswertung der Fälle verfahren werden. Denn wenn es sich darum handelt, ob eine allgemeine antialpidische Vergenz im saxonischen Vorlande der Alpen vorliege, und wenn wir auf Grund einer solchen dann Überlegungen anstellen wollen über das gegenseitige Verhalten von Vorland und Alpiden bei den Faltungsvorgängen, so müssen doch gewisse Kategorien von Vergenzen ausgeschlossen oder für sich behandelt werden, die wir auf rein saxonische Verhältnisse glauben zurückführen zu dürfen. Dazu gehören diejenigen, die im SUSS'Schen Sinne ganz offenbar auf ein seitliches Hinübergleiten der höheren Schollen auf die tektonisch gesunkenen hinauskommen, also rein lokal bedingt sind, und weiter solche, die, wie die Einseitigkeit der Westfaliden und Ostfaliden, sich zwar aus mehr regionalen, dabei aber rein intrasaxonischen Verhältnissen zu erklären scheinen. So erhebt sich die Frage, was an wirklich „antialpidischen“ Vergenzen in Saxonien noch übrigbleibt. Sie erhebt sich vor allem im vergleichenden Hinblick auf die Verhältnisse in Spanien.

Über das Vorkommen des Germaniums in Steinkohlen und Steinkohlen-Produkten.

Von

V. M. Goldschmidt, Göttingen.

Vorgelegt in der Sitzung am 5. Dezember 1930.

Die Untersuchungen über die geochemischen Verteilungsgesetze der Elemente behandelten bisher vorwiegend die Fragestellung, welche Gesetzmäßigkeiten für die Verteilung der Elemente bei magmatischen Vorgängen maßgebend sind. Es ergaben sich zwei wichtige Gruppen gesetzmäßig verlaufender Vorgänge, welche für die Verteilung der chemischen Elemente bestimmend sind, erstens die Sonderung der Elemente zwischen geschmolzenem Nickeleisen, Eisensulfid, einer Silikatschmelze und einer Dampfphase, zweitens die Verteilungsweise der Elemente zwischen Kristallen und Schmelze, beziehungsweise Restlösungen, bei einer fraktionierten Kristallisation. Bei Vorgängen der ersten Art sind die geochemischen Affinitätseigenschaften maßgebend, entsprechend der Einteilung der Elemente in siderophile, chalkophile, lithophile und atmophile Elemente. Die Verteilung der Elemente bei Vorgängen zweiter Art werden beherrscht von den Größenverhältnissen der beteiligten Atom- und Ionenarten.

Als dritten erdgeschichtlich wichtigen Sonderungsvorgang können wir die Auslaugung und Ausfällung mineralischer Substanzen mittelst zirkulierender wäßriger Lösungen zusammenfassen. Maßgeblich für Vorgänge dieser Art sind die Reduktions-Oxydations-Potentiale der beteiligten Stoffsysteme und die Wasserstoffionen-Konzentration der betreffenden Lösungen. Eine Betrachtung der bei geochemischen Vorkommen dieser dritten Art entscheidenden Größen läßt voraussehen, daß in den Kohlen und in kohlereichen Gesteinen manche sonst relativ seltenen Elemente in verhältnismäßig großen Konzentrationen zu erwarten sind. Zu diesen Elementen gehört das Germanium.

Germanium wurde bis vor kurzem für ein außerordentlich seltenes Element gehalten. Minerale, die reich an Germanium sind, wie Argyrodit und Germanit, waren nur von wenigen Fundorten bekannt, in gewöhnlicheren Mineralen, wie etwa den Zinkblenden, war Germanium meist nur in geringen Spuren beobachtet worden. Diese scheinbare Seltenheit des Germaniums mußte auffällig erscheinen, wenn man in Betracht zieht, daß dem Germanium eine geradzählige und relativ niedrige Ordnungszahl, nämlich 32, zukommt.

Die Seltenheit des Germaniums ist jedoch nur eine scheinbare. Germanium ist in geochemischer Beziehung nämlich überwiegend chalkophil und siderophil; es ist daher bei den ersten geochemischen Entmischungsvorgängen vorwiegend in der Sulfidphase und in der Eisenphase angereichert worden¹⁾, nur verhältnismäßig geringe Mengen dieses Elementes gelangen in die Lithosphäre.

Das Germanium der Lithosphäre ist, wie bereits 1926 auf Grund kristallchemischer Untersuchungen vorausgesagt werden konnte, großenteils in den Silikaten getarnt²⁾, als Folge der Ähnlichkeit der Radien von vierwertig positivem Silicium und vierwertig positivem Germanium.

Die größere Löslichkeit des Germaniumdioxides in Wasser, verglichen mit der Löslichkeit des Siliciumdioxides, läßt voraussehen, daß Germanium in zirkulierenden wässrigen Lösungen gegenüber dem Silicium merkbar angereichert ist.

Aus derartigen Lösungen kann das Germanium durch reduzierende Stoffe ausgefällt und hierdurch weiter angereichert werden, in Form von Verbindungen des zweiwertigen Germaniums. Als solche Reduktionsmittel kommen in der Natur besonders die Kohle und kohlige Gesteine in Betracht; im selben Sinne wirkt das Adsorptionsvermögen der Kohlen.

Untersuchungen über das Vorkommen seltener (oder scheinbar seltener) Elemente in Steinkohlen sind vom Verfasser in den letzten drei Jahren begonnen worden. Es sei hier über einige Ergebnisse berichtet, welche das Vorkommen des Germaniums in Kohlen betreffen.

Die optischen Spektralaufnahmen für diese Untersuchungen

1) Vergl. V. M. GOLDSCHMIDT, Z. phys. Chemie, **146**, 404, 1930, Naturwissenschaften, **18**, 1007, 1930, I. u. W. NODDACK, Naturwissenschaften, **18**, 759, 1930, J. PAPISH u. Z. W. HANFORD, Science (New York), **61**, 269, 1930.

2) Über das Vorkommen des Germaniums in Silikaten wurde man besonders durch die Spektraluntersuchungen von J. PAPISH unterrichtet, Economic Geol., **24**, 470, 1929.

über das Germanium wurden von Herrn Dr. CL. PETERS ausgeführt, die Röntgenspektren sind von Herrn K. STENVIK aufgenommen worden.

Zum optischen Nachweis des Germaniums dienten die Spektrallinien 2651₁₅, 2651₆₀, 2754₅₉ und 2592₅₅; die Intensität dieser Spektrallinien wurde verglichen mit Aufnahmen an bekannten Mischungen von SiO₂ und GeO₂.

Röntgenspektroskopisch wurde das Germanium durch die Linien K α_1 , K α_2 , K β_1 , K β_2 nachgewiesen, die Intensitäten dieser Linien wurden verglichen mit jenen des K-Spektrums von Kupfer und Gallium, die in bekannter Menge zugesetzt wurden. Die röntgenspektrographische Untersuchung wurde angewandt, um an einigen germaniumreicheren Rohmaterialien und an angereicherten Präparaten die mittels des optischen Spektrums erhaltene Mengenschätzung zu bestätigen.

Man sollte erwarten, daß Germanium, falls es in der Steinkohle vorkommt, bei der Verbrennung der Kohle teilweise in Form des freien Metalles und in Form flüchtiger Verbindungen (besonders Schwefelverbindungen des Germaniums) verdampft, teilweise aber, besonders wenn die Verbrennung in Gegenwart eines Überschusses von Sauerstoff stattfindet, in der Asche zurückbleibt.

Im ersteren Falle sollte das Germanium in der Flug-Asche, etwa von Kessel-Anlagen, und in dem Schornstein-Ruß angereichert vorkommen, ebenso sollte man erwarten, daß die Produkte der Destillation von Steinkohlen, wie etwa Steinkohlen-Pech, merkbare Mengen von Germanium enthalten.

Bereits die erste Untersuchung eines Flugstaubes aus der Zentralheizungs-Anlage des Göttinger Mineralogischen Institutes ergab die Gegenwart erheblicher Mengen von Germanium.

Die Untersuchung wurde darauf auf zahlreiche Vorkommen von Braunkohlen, Steinkohlen, Anthracit und Graphit erstreckt. Es wurde hierzu teils Material aus den Sammlungen der mineralogischen Institute in Göttingen und in Oslo angewandt, teils erhielten wir Material durch das lebenswürdige Entgegenkommen der Kaiser Wilhelm-Institute für Kohlenforschung in Mülheim und in Breslau, sowie durch das Institut für Braunkohlenforschung in Freiberg i. S.. Es sei den Direktoren dieser Institute auch an dieser Stelle gedankt. Ebenso sind wir zahlreichen Bergwerksverwaltungen und Teerverwertungs-Anlagen für die freundliche Überlassung von Proben sehr zu Dank verpflichtet. Ferner erhielten wir von mehreren größeren Feuerungs-Anlagen in Göttingen und Umgebung Proben von Flug-Asche und Ruß.

Die Untersuchung zeigte, daß Germanium in vielen Kohlen in so beträchtlicher Menge vorkommt, daß bereits in dem Bogenspektrum der rohen Kohle die oben zuerst genannten beiden Germanium-Linien erkennbar sind, entsprechend einem Gehalte von der Größenordnung 0,001 % Ge. In einem Falle wurde sogar ein Gehalt der Größenordnung 0,01 % Ge beobachtet.

In den Aschen von Steinkohlen kann Germanium in den meisten von uns untersuchten Proben direkt im Bogenspektrum nachgewiesen werden. Die Mengen sind gegenüber der ursprünglichen Kohle deutlich angereichert und sind oft von der Größenordnung 0,01 %, steigen bei einigen Vorkommen bis zur Größenordnung 0,1 % und können sogar bis 0,5 % Ge betragen.

In besonders großer Menge findet sich das Germanium, durch Verflüchtigung aus der rohen Kohle, in der Flug-Asche, sowie in der Asche vom Ruß der Schornsteine. Hier ist es, in den von uns bisher untersuchten Fällen, sehr häufig in der Größenordnung 0,01—0,1 % Ge enthalten. Es sei übrigens an dieser Stelle bemerkt, daß Flug-Asche und Ruß mehrmals auffallend große Mengen von Arsen enthielten, und zwar mehr Arsen als Germanium. Das Vorkommen von Arsen und Germanium in diesen Materialien erscheint von Interesse in Bezug auf spezifische Erkrankungen der Schornsteinfeger. Aus den Flug-Aschen konnten das Germanium und das Arsen leicht durch Destillation mit Chlor aus salzsaurer Lösung und Fällung des Destillates in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff angereichert und nochmals röntgenspektrographisch identifiziert werden.

In dem aus Steinkohlen hergestellten Peché läßt sich das Germanium ebenfalls nachweisen und zwar sowohl durch das Bogenspektrum des rohen Peches, wie durch die Untersuchung der anorganischen Rückstände aus dem Pech.

Die Untersuchungen haben somit das Ergebnis gebracht, daß Germanium durch geochemische Vorgänge in Kohlengesteinen in so bedeutender Menge angereichert wird, daß eine technische Gewinnung des Germaniums aus Steinkohle, beziehungsweise aus Steinkohlen-Asche und aus Destillationsprodukten, durchaus möglich erscheint.

